

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской
академии наук

На правах рукописи

МОСТОВЩИКОВА Елена Викторовна

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

01.04.11 – физика магнитных явлений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:
д.ф.-м.н., Лошкарева Н.Н.

Екатеринбург - 2016

Содержание

Введение	5
1 Используемые методы и подходы	14
1.1 Общий подход к изучению сложных оксидов на основе 3d металлов с неоднородным магнитным и зарядовым состоянием	14
1.2. Оптические методы исследования в ИК диапазоне	16
1.3. Экспериментальная установка для исследования оптических свойств в ИК диапазоне	19
1.4. Образцы	21
1.5. Формулы для расчетов измеряемых оптических величин и погрешности их определения	22
2. Электронное разделение фаз и особенности носителей заряда в дырочно-легированных манганитах $Re_{1-x}A_xMnO_3$ ($x \leq 0.15$)	25
2.1 Нелегированные манганиты $ReMnO_3$	25
2.1.1. $LaMnO_3$	25
2.1.2. Орторомбические манганиты $PrMnO_3$, $SmMnO_3$, $GdMnO_3$ и $EuMnO_3$	37
2.1.3. Гексагональные манганиты $ErMnO_3$, $HoMnO_3$, $TmMnO_3$, $YbMnO_3$	39
2.2. Дырочно-легированные манганиты. Неоднородное зарядовое состояние ниже T_C	46
2.2.1. Поликристаллы дырочно-легированных манганитов. Метод обнаружения неоднородного зарядового состояния.	48
2.2.2. Монокристаллы легированных манганитов. Расчет относительного объема «металлической» фазы	52
2.3. Неоднородное зарядовое состояние в слоистых манганитах $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$	65
2.4. Поляроны в парамагнитной фазе	70
2.5. Эффект магнитопропускания пленок $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$	82
2.5.1. Эффект магнитопропускания в дырочно-легированных манганитах	82
2.5.2. Магнитопропускание и магнитосопротивление пленок $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$	83
2.6. Заключение к Главе 2.	90
3. Манганиты с «половинным» легированием	92
3.1. Зарядовое упорядочение в манганитах с «половинным» легированием. Особенности магнитных и транспортных свойств	92
3.2. Магнитные, транспортные и оптические свойства $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	97
3.2.1. Магнитные свойства	97
3.2.2. Оптические свойства $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	103
3.3. Влияние наносостояния на магнитные и оптические свойства $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	109

3.3.1. Получение и аттестация нанопорошков манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	109
3.3.2. Магнитные свойства нанопорошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	110
3.3.3 Оптические свойства и магнитопропускание композитов с нанопорошками $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	114
3.3.4. Влияние наноструктурирования на зарядовые состояния в $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	121
3.4. Возможность практического применения композитов с $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	123
3.5. Заключение к Главе 3	123
4. Электронно-легированные манганиты на основе CaMnO_3 с замещением ионов Ca	125
4.1. Нелегированный CaMnO_3	127
4.1.1. Получение монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с разным дефицитом по кислороду	127
4.1.2. Кристаллическая, электронная структура и упорядочение кислородных вакансий в нелегированном CaMnO_3	129
4.1.3 Магнитные свойства $\text{CaMnO}_{3-\delta}$	130
4.1.4. Особенности зарядовой подсистемы $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. Транспортные и оптические свойства	134
4.2. Электронно-легированные манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$	142
4.2.1. Эволюция магнитной подсистемы $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$	146
4.2.1.1. Монокристаллы $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, $y \leq 0.12$	146
4.2.1.2. Монокристалл и поликристалл $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$	151
4.2.1.3. Монокристаллы $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$, $y \leq 0.12$	155
4.2.2. Эволюция зарядовой подсистемы $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$	162
4.2.2.1 Манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с антиферромагнитной фазой G-типа.	165
4.2.2.2 Манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с антиферромагнитной фазой C-типа.	167
$\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$	167
$\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$	168
$\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$	171
4.2.3. Оптические свойства монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$	175
4.2.3.1 Эволюция оптических свойств $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y \leq 0.2$ в области фундаментального поглощения.	175
4.2.3.2 $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с $y \leq 0.05$. Переход от поляронной к зонной проводимости.	177
4.2.3.3. $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с $0.03 \leq y \leq 0.15$. Зонные носители заряда в парамагнитной области	181
4.2.3.4. $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с $0.03 \leq y \leq 0.15$. Локализация носителей заряда ниже температуры магнитного фазового перехода	189
4.3. Заключение к Главе 4	192

5. Электронно-легированные манганиты на основе CaMnO_3 с замещением ионов Mn	194
5.1 Особенности магнитной подсистемы $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$	195
5.1.1. Слаболегированный манганит $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$. Доказательство существования С-антиферромагнитной фазы.	196
5.1.2. Магнитные свойства манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$	203
5.2 Особенности зарядовой подсистемы $\text{CaMn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$	205
5.2.1. Транспортные свойства	205
5.2.2. Оптические свойства	207
5.3. Сравнение манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ и $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$	215
5.4. Заключение к Главе 5	216
6. Электронное разделение фаз и спиновые переходы в ионах Со в пленках $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	218
6.1. Проблема спинового состояния ионов Со в кобальтитах LaCoO_3	218
6.2. Особенности магнитной подсистемы пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Экваториальный эффект Керра	219
6.3. Особенности зарядовой подсистемы пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	224
6.3.1. Сопротивление и магнитосопротивление	224
6.3.2. Оптические свойства	226
6.3. Фазовые переходы с изменением спинового состояния ионов Со	234
6.4. Заключение к Главе 6.	238
Заключение	239
Список литературы	241

Введение

Сложные оксиды 3d-металлов, относящиеся к классу сильно-коррелированных электронных систем, привлекают большое внимание вследствие существования в них тесной взаимосвязи различных подсистем (магнитной, электрической, решеточной), которая в свою очередь проявляется в виде необычных свойств этих материалов, например, сверхпроводимости, сегнетоэлектричества, магнитострикции и других. Одним из ярких и перспективных для прикладной физики явлений является эффект колоссального магнитосопротивления, который обнаруживается в легированных манганитах – материалах с общей формулой $Re_{1-x}A_xMnO_3$, где Re – редкоземельные элементы La, Nd, Pr, A – щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba (в некоторых случаях Pb или щелочные элементы Na, K).

Наиболее широкое изучение легированных манганитов, которые были известны еще с начала 50-х годов [1], началось в конце прошлого века, а именно после статьи [2], в которой было показано существование в данных материалах (в частности, в эпитаксиальной пленке $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$) очень больших величин магнитосопротивления. Обнаружение этого колоссального магнитосопротивления привело к большому потоку статей, посвященных изучению особенностей магнитной, зарядовой, решеточной подсистем и их взаимосвязи для объяснения природы наблюдаемых эффектов (например, по данным поисковой системы Web of Science, существует около 8 тысяч статей, в той или иной степени посвященных манганитам, и около сотни обзоров (например, [3-9]).

Одним из вопросов, активно изучаемых для объяснения эволюции свойств манганитов $Re_{1-x}A_xMnO_3$ в зависимости от типа и уровня легирования, а также эффекта колоссального магнитосопротивления, является неоднородное магнитное и электронное состояние данных материалов – «разделение фаз». Одним из первых идею разделения фаз в этих материалах, по аналогии с другими магнитными полупроводниками, предложил еще в 1996 году Э.Л. Нагаев [3]. В соответствии с этой идеей в однородном с химической точки зрения образце носители заряда, возникающие при неизовалентном легировании, собираются в некоторые области с проводимостью, отличной от той, что имеется в остальной части манганита. В зависимости от уровня легирования (концентрации x двухвалентных ионов замещения или соотношения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}) основная часть манганита может иметь полупроводниковую проводимость, а области – проводимость металлического характера, или наоборот. 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».

Вследствие двойного обмена между разновалентными ионами Mn через ион кислорода [10, 11] возникает ферромагнитное упорядочение. Неоднородное зарядовое состояние должно приводить также к неоднородному магнитному состоянию. Сосуществование ферромагнитной и антиферромагнитной фаз в легированных манганитах было показано методом нейтронной дифракции еще в 1955 году [1] и позже еще в большом ряде работ. Было определено не только существование ферромагнитных областей в антиферромагнитной матрице, но и оценены размеры этих областей (см., например, [12, 13]). В то же время, к началу работы над диссертацией вопрос о разделении фаз в электронной подсистеме был далеко не ясен, не было прямых экспериментальных доказательств существования областей с «металлической» проводимостью, особенно при слабом легировании, отсутствовали количественные оценки относительных объемов сосуществующих фаз, и не было однозначного ответа о взаимосвязи между неоднородным магнитным и неоднородным зарядовым состоянием в легированных манганитах.

Другим вопросом, рассматриваемым при обсуждении свойств легированных манганитов, являлся вопрос о типе носителей заряда и характере проводимости в парамагнитной области. В частности, активно дискутировался вопрос об участии в проводимости носителей заряда поляронного типа, которые возникают вследствие сильной электрон-фононной связи [14]. Многие авторы делали выводы о существовании носителей заряда поляронного типа, исходя из анализа температурных зависимостей электросопротивления [15-17] или из сравнения энергий активации сопротивления и термоэдс [18, 19]. Однако, в узкозонных соединениях 3d-элементов, в которых имеются сильные флуктуации потенциала, другие механизмы проводимости могут давать похожую картину в транспортных свойствах, соответственно, вопрос о реализации поляронной проводимости в манганитах разного состава был не до конца ясен.

Большое внимание вызывали манганиты, в которых отношение концентраций ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} является кратным, в частности, когда количество этих ионов равно, - так называемые манганиты с «половинным» легированием $Re_{0.5}A_{0.5}MnO_3$. Интерес к этим материалам объясняется тем, что в случае кратного отношения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} возникает состояние зарядового упорядочения, при котором ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} образуют сверхструктуру. Такие материалы интересны сами по себе с фундаментальной точки зрения, для понимания природы формирования упорядоченных состояний в манганитах в зависимости от вида ионов, находящихся в позиции редкоземельного иона. Так же как и для остальных составов, для манганитов с «половинным» легированием характерно разделение фаз, т.е. сосуществование ферромагнитной металлической и антиферромагнитной изолирующей зарядово-упорядоченной

фаз. Причем это разделение фаз имеет макроскопический масштаб. Но наибольший интерес представляет изучение таких материалов в наносостоянии, поскольку изменение размера кристаллитов материала до наномасштаба может не только изменять соотношение объемов сосуществующих фаз, но и приводить к появлению новых свойств. Например, уменьшение размера зерна в манганитах $Re_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ до размеров менее 40 нм приводит к появлению большого по величине магнитосопротивления в наночастицах в магнитном поле менее чем 100 кЭ [20-22]. Несмотря на большое количество работ по магнитным свойствам манганитов с «половинным» легированием в наносостоянии, особенности зарядовой подсистемы практически не изучены из-за большого вклада границ наночастиц и необходимости использования локальных методов исследования.

Для построения полной картины свойств легированных манганитов необходимо изучение не только дырочно-легированных манганитов ($x < 0.5$), но и электронно-легированных манганитов ($x > 0.5$), в которых основными ионами являются ионы Mn^{4+} . Интерес к этим материалам, в частности, возник в связи с тем, что для некоторых поликристаллов «оптимальных» составов ($Ca_{1-y}Re_yMnO_3$ $Re=Ce$ ($y=0.08$), Eu ($y=0.16$), Nd ($y=0.135$), Sm ($y=0.15$)) наблюдались высокие значения магнитосопротивления [23]. Однако, в отличие от дырочно-легированных манганитов, максимальное значение магнитосопротивления поликристаллических электронно-легированных манганитов достигалось при низких температурах, существенно ниже температур магнитных фазовых переходов. Природа магнитосопротивления в данных манганитах связывалась с неоднородным магнитным состоянием и конкуренцией сосуществующих антиферромагнитной фазы G-типа с ферромагнитной компонентой и антиферромагнитной фазы C-типа [23]. При этом влияние поликристалличности на свойства данных манганитов не учитывалось вследствие того, что работы по монокристаллам манганитов с электронным легированием практически отсутствовали.

Электронное легирование может быть получено не только при замещении двухвалентных ионов Ca в $CaMnO_3$ трех- или четырехвалентными ионами редкоземельного ряда, но и при создании нестехиометрии состава, а именно дефицита кислорода в нелегированном манганите $CaMnO_{3-\delta}$, $\delta \leq 0.5$. При этом вакансии кислорода имеют тенденцию к упорядочению и образованию сверхструктуры, приводящему к высокому сопротивлению образца. Таким образом, при изучении особенностей магнитных, электрических свойств и построения фазовых диаграмм электронно-легированных манганитов важно учитывать не только концентрацию трех- или четырехвалентных ионов замещения в $Ca_{1-y}Re_yMnO_3$, но и отклонение от стехиометрии по кислороду.

При неизовалентном замещении ионов в позиции редкоземельных ионов (в А позиции) в манганитах возникают искажения кристаллической структуры как следствие несоответствия

ионных радиусов исходного и замещающего иона. В результате угол связи Mn-O-Mn меняется, т.е. имеет место косвенное влияние на двойной обмен между ионами Mn. Вопрос о том, насколько сильно сказывается искажение решетки при легировании манганитов, активно исследовался для дырочно-легированных манганитов (см., например, [4, 24-27]). Также для дырочно-легированных манганитов изучалось влияние разрыва Mn-O-Mn связей при замещении ионов Mn другими 3d-ионами на магнитные и транспортные свойства [4, 28]. Однако этот аспект был слабо исследован для электронно-легированных манганитов, хотя сложная фазовая диаграмма этих материалов указывает на необходимость учета искажений кристаллической решетки при анализе их свойств.

В отличие от манганитов кобальтиты с общей формулой $Re_{1-x}A_xCoO_3$, которые так же относятся к сильно-коррелированным системам, привлекают к себе интерес 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 [29]. Конкуренция между спиновыми состояниями определяет не только магнитные, электрические и структурные свойства кобальтитов, но и оптические свойства. Количество статей, посвященных исследованию оптических свойств, сравнительно невелико, и в основном в работах приводятся спектры оптической проводимости в области фундаментального поглощения, полученные путем преобразований Крамерса-Кронига. Оптические исследования в ближнем и среднем ИК диапазоне могут дать информацию о неоднородном зарядовом состоянии и его связи с магнитным состоянием легированных кобальтитов.

Актуальность темы настоящей работы следует из степени изученности к началу работы над диссертацией легированных манганитов и других сложных оксидов 3d-металлов с сильной взаимосвязью магнитной, зарядовой, орбитальной и структурной подсистем и выражается в том, что 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 особенностей неоднородного зарядового состояния в ИК свойствах других сложных оксидов 3d-металлов, на примере кобальтитов со структурой перовскита.

Актуальность диссертационной работы подтверждается тем, что 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).

Цель настоящей работы состояла в установлении особенностей неоднородного зарядового состояния методами ИК спектроскопии и в выяснении его связи с магнитным состоянием в сложных оксидах 3d-металлов.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач.

Задачи исследования:

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 слаболегированных 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 (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}). Обнаружено расширение температурного и спектрального интервала магнитопропускания данного манганита при наноструктурировании и объяснено существенным вкладом поверхности наночастиц с разупорядоченными спинами и изменением зарядового состояния ионов Mn.

4. Для электронно-легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{Re}=\text{La}^{3+}$, Ce^{4+} , 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, антиферромагнитных фаз С-типа и G-типа и ферромагнитных областей).

5. Для электронно-легированных манганитов с неизовалентным легированием в В позиции, $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Mo}^{6+}$, 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 ионов 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 ($x_{\text{Mn}^{3+}} < 10\%$) или разрушения Mn-O-Mn цепочек при замещении ионов Mn ($x_{\text{Mn}^{3+}} > 10\%$).

7. Подтверждено зарядово-неоднородное состояние легированных кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15, 0.25, 0.35$ и получено доказательство существования ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом 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, 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 с температурой, при приложении внешнего магнитного поля или уменьшении 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 магнитопротекания наноразмерного манганита с «половинным» легированием [38].

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 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A=\text{Sr}, \text{Ca}, x \leq 0.1$).

2. Доказано существование решеточных поляронов малого радиуса и определены их параметры из анализа оптических спектров в ИК диапазоне соединений $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A=\text{Ca}, \text{Ba}, x \leq 0.2$) 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 $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}^{3+}$, 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 $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}^{3+}$, Ce^{4+} , 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 цепочек при замещении ионов Mn в электронно-легированных манганитах с замещением в В позиции $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Mo}^{6+}$, W^{6+} , $z \leq 0.12$).

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

Личный вклад автора

Результаты, изложенные в диссертации, получены автором в кооперации с сотрудниками лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН, сотрудниками ведущих научных центров России (ИФМ УрО РАН, ИХТТ УрО РАН, УрФУ, МГУ, МИСиС, МЭИ) и Украины (Институт монокристаллов, ДонФТИ, ФТИНТ). Личный вклад автора заключается в постановке цели и конкретных задач исследования, проведении оптических исследований в ближнем и среднем ИК диапазоне. Автором лично был проведен анализ полученных экспериментальных результатов и 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 выполнена математическая обработка экспериментальных оптических спектров с использованием существующих теоретических моделей, подготовлены статьи в соавторстве с коллегами, проведено обобщение полученных результатов и сформулированы основные выводы работы.

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 результатов

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» HMMM-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.

Основные результаты работы изложены в 26 статьях в журналах, включённых ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов, и в одном патенте.

1 Используемые методы и подходы

1.1 Общий подход к изучению сложных оксидов на основе 3d-металлов с неоднородным магнитным и зарядовым состоянием

Для понимания природы явлений, наблюдаемых в материалах с тесной взаимосвязью различных подсистем, важно использование комплексного подхода, представляющего собой совместное исследование особенностей магнитной и зарядовой подсистем на одном и том же образце, причем, желательнее, с использованием локальных методов, позволяющих получать информацию об особенностях различных фаз, существующих внутри образца. Обычные электрические и магнитные методы исследования дают усредненные по образцу характеристики и поэтому не могут однозначно ответить на вопрос о расслоении на фазы. Для исследования состояния неоднородных систем необходимо использовать локальные методы, позволяющие изучать отдельные составляющие этих систем. Такими методами в отношении магнитной подсистемы являются методы малоуглового рассеяния нейтронов [1, 12, 13, 39] и ЯМР [40-42], в ряде случаев – метод магнитной силовой микроскопии [43, 44], а при крупномасштабном разделении фаз – оптическая магнитная микроскопия [45]. В то же время для изучения особенностей зарядовой подсистемы, как правило, привлекается исследование транспортных свойств, которые не всегда могут обнаружить тонкие особенности, тем более в случае сосуществования нескольких фаз с разной проводимостью либо разных типов носителей заряда. Изучение оптических свойств в ИК диапазоне при этом оказывается подходящим методом, поскольку фазы с разной проводимостью и разные типы носителей заряда имеют разные зависимости от энергии электромагнитной волны в спектрах отражения и поглощения исследуемых материалов и могут быть достаточно легко обнаружены.

Комплексный подход к изучению манганитов, кобальтитов, заключающийся в исследовании и сопоставлении на одних и тех же образцах набора свойств (магнитные, транспортные, упругие, оптические свойства) и сопоставление полученных результатов, позволяет обнаружить корреляцию изменений в различных подсистемах исследуемых объектов и объяснить природу наблюдаемых свойств.

Данные по фазовым, структурным, магнитным, транспортным и упругим свойствам исследованных материалов были получены соавторами работ, вошедших в диссертацию – сотрудниками Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН.

Фазовый и структурный анализ:

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводился при комнатной температуре с помощью установки ДРОН-3 в Cu-K_α излучении С.В. Наумовым.

Химический состав исследуемых образцов проверялся с помощью рентгеновского сканирующего микроанализатора Е.И. Патраковым и Л.В. Елохиной.

Размеры нанокристаллитов определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа Inspect F (FEI) и аналитической программы ImageJ [46] Л.И. Наумовой и С.В. Наумовым.

Магнитные измерения:

Температурные и полевые зависимости намагниченности ($M(T)$, $M(H)$) в температурном интервале 2-400 К в поле до 50 кЭ, динамическая магнитная восприимчивость χ' , χ'' в переменном магнитном поле с частотой до $f=80$ Гц и амплитудой до $H=4$ Э были измерены с помощью SQUID магнетометра MPMS-5XL (Quantum Design) в отделе магнитных измерений ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН А.В. Королевым.

Парамагнитная восприимчивость в постоянном магнитном поле χ_{dc} измерялась в температурном интервале 70-600 К с помощью весов Фарадея Т.И. Арбузовой.

Для изучения магнитного состояния пленок кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ используется экваториальный эффект Керра, измерения которого были выполнены Е.А.Ганьшиной (Физический факультет МГУ). Экваториальный эффект Керра определяется напрямую намагниченностью исследуемого материала и величина эффекта Керра δ является следствием силы спин-орбитальной связи и суммарной спиновой поляризации, т.е. намагниченности. Это делает магнитооптический эффект Керра чувствительным к магнитному состоянию незаполненных d-оболочек в ионах переходных металлов.

Транспортные измерения:

Измерения электросопротивления ρ проводились стандартным 4-х контактным методом. Контакты для измерения сопротивления образцов наносились ультразвуковой пайкой. Измерения температурных зависимостей сопротивления $\rho(T)$ в режиме нагрева в температурном интервале 77–400 К без магнитного поля и в магнитном поле до $H=17$ кЭ проводилось Н.И. Солиным или в температурном интервале 2-400 К и в магнитном поле до 90 кЭ А.В. Королевым (PPMS-9 (Quantum Design), отдел магнитных измерений ЦКП ИФМ УрО РАН) и В.Б. Красовицким и Б.И. Белевцевым (ФТИНТ, Украина).

Магнитосопротивление рассчитывалось по формуле

$$\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}, \quad (2.1)$$

где $\rho_{H=0}$ – электросопротивление без магнитного поля, ρ_H – электросопротивление в магнитном поле.

Упругие свойства:

Продольная скорость звука V_1 и внутреннее трение Q^{-1} были определены методом составного вибратора, для чего были измерены резонансная частота и добротность механической системы, состоящей из образца длиной 30 мм и кварцевого стержня, возбуждающего продольные колебания с частотой $f=100$ кГц. Измерения проводились в парах гелия при нагреве и охлаждении со скоростью 20 К/час. Измерения выполнены Р.И. Зайнуллиной.

Оптические измерения:

Спектры оптической проводимости в видимом диапазоне ($E=0.8 - 4.5$ эВ) были получены методом эллипсометрии (Л.В. Номерованная и А.А. Махнев). Спектры отражения и поглощения или оптической плотности в ИК диапазоне были измерены преимущественно автором диссертации по методикам, описанным в следующем параграфе.

1.2. Оптические методы исследования в ИК диапазоне

Известно, что сильно-коррелированные материалы, в частности, легированные манганиты и родственные им соединения, будучи однородными с химической точки зрения, имеют тенденцию к существованию неоднородного магнитного и/или зарядового состояния. Для изучения неоднородных материалов желательное использование локальных методов, позволяющих получать информацию об особенностях сосуществующих фаз. Изучение оптических свойств таких материалов в среднем ИК диапазоне оказывается удобным инструментом для изучения материалов с неоднородным зарядовым состоянием и носит «квазилокальный» характер в силу того, что взаимодействие света с носителями заряда локализованного и делокализованного типа обнаруживается в разных спектральных диапазонах и имеет различные спектральные и температурные зависимости, как это будет показано ниже.

В целом, исследования поглощения и отражения света полупроводниками, в том числе магнитными полупроводниками, позволяют получить важные характеристики исследуемого материала, такие как особенности зонной структуры (ширина запрещенной зоны, положение энергетических уровней), тип проводимости (зонная, поляронная), параметры носителей заряда (концентрация, подвижность, эффективная масса носителей заряда), особенности локализованных состояний, энергии оптических фононов, значения высокочастотной и низкочастотной диэлектрической проницаемости.

Возможность получения информации о тех или иных характеристиках полупроводника определяется спектральным интервалом исследования оптических свойств (коэффициентов отражения и/или поглощения), поскольку разные механизмы взаимодействия света с веществом проявляются при разных энергиях. Оптический диапазон может быть условно разделен на четыре интервала в зависимости от того, какой механизм взаимодействия света с кристаллом в нем доминирует (рисунок 1.1) [47]:

1. В области высоких энергий (малых длин волн) проявляются особенности спектров поглощения и отражения, связанные с возбуждением оптических переходов из глубоких зон в зону проводимости. Как правило, этот спектральный диапазон приходится на область видимого света.

2. На краю видимого и ближнего ИК диапазона энергия электромагнитной волны, поглощаемая кристаллом, затрачивается на оптические переходы между абсолютными экстремумами валентной зоны и зоны проводимости, так называемая область края фундаментального поглощения. На основе анализа оптических свойств (чаще всего спектров оптической проводимости или спектров поглощения) может быть получена информация о ширине запрещенной зоны, взаимном расположении экстремумов валентной зоны и зоны проводимости и, в случае непрямого края поглощения, энергии фононов, участвующих в переносе носителей заряда через запрещенную щель, а также энергии других зазоров в зонной диаграмме исследуемого материала.

3. В области ближнего и среднего ИК диапазонов свет взаимодействует с кристаллом при помощи нескольких механизмов, главным из которых является процесс внутрizonных оптических переходов, который в случае простой зоны с квадратичным законом дисперсии сводится к взаимодействию света со свободными носителями частично заполненной зоны. В слаболегированных полупроводниках, в которых отсутствуют свободные носители заряда, коэффициент поглощения в этой спектральной области, как правило, не превышает сотен см^{-1} , и эта область носит название «окно прозрачности».

Так же в этой области проявляется взаимодействие света с локализованными состояниями, различные внутрицентровые переходы и переходы между примесными уровнями и валентной зоной или зоной проводимости.

Отметим, что при изучении оптических свойств в «окне прозрачности» и сопоставлении с данными электросопротивления возможно обнаружение неоднородного зарядового состояния, поскольку при наличии в полупроводнике отдельных областей малого размера с другой, в частности, с металлической проводимостью электросопротивление дает преимущественно информацию о проводимости «матрицы», тогда как поглощение внутри областей с металлической проводимостью оказывается существенным по величине и может быть

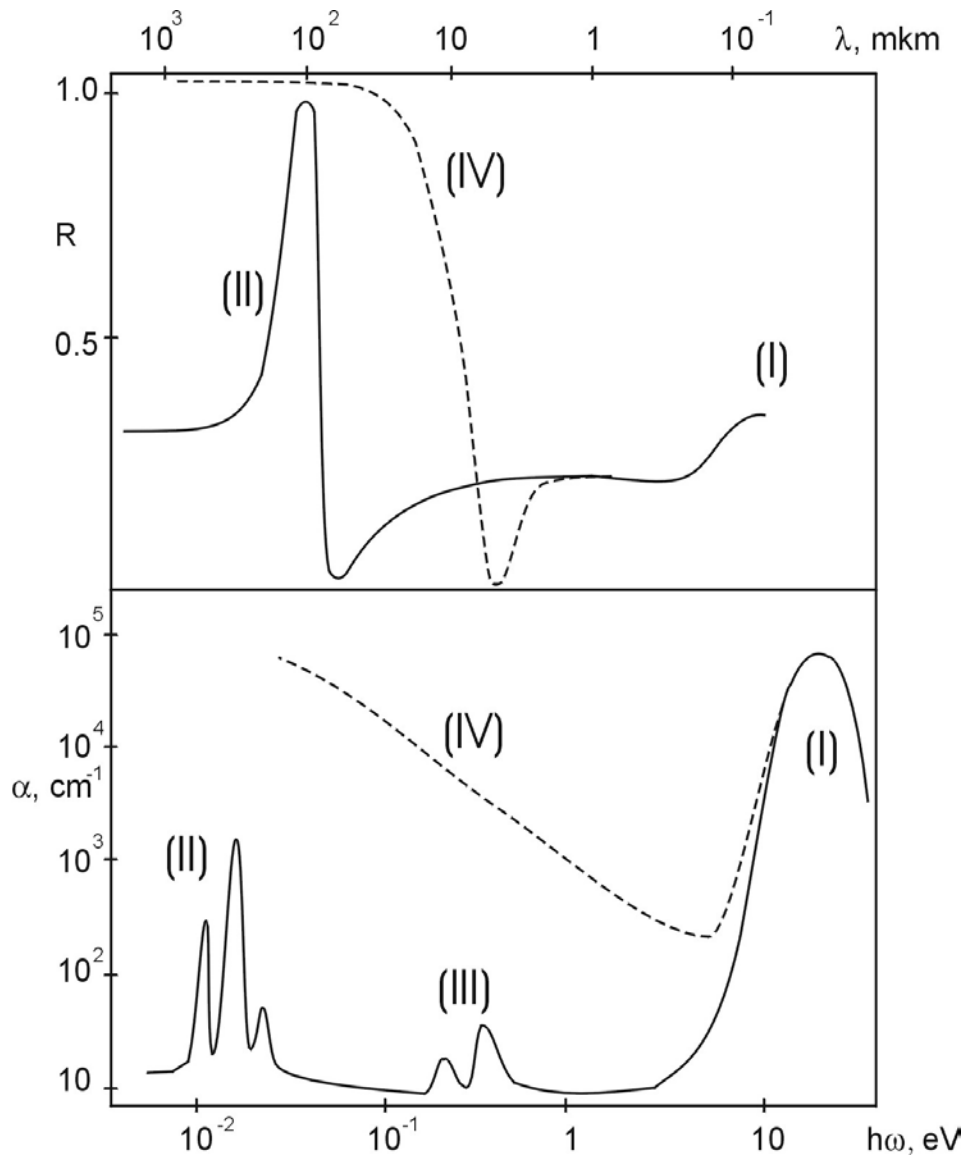


Рисунок 1.1. Схематические спектры отражения (верхний рисунок) и поглощения (нижний рисунок) слаболегированного и сильнолегированного полупроводника. Сплошной линией показаны спектры для чистого кристалла, пунктиром – для сильно легированного образца. I - поглощение вследствие перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости (полосы фундаментального поглощения); II - поглощение колебаниями решетки (фононное поглощение); III - поглощение примесями, внутрицентровые переходы; IV - поглощение свободными носителями заряда [47].

обнаружено на фоне поглощения «прозрачной» полупроводниковой матрицы. Более подробно обоснование данного подхода для изучения неоднородного зарядового состояния будет изложено в Главе 2.

4. В длинноволновой области, в среднем и дальнем ИК диапазоне проявляется процесс оптического возбуждения колебаний решетки, так называемое фононное поглощение.

1.3. Экспериментальная установка для исследования оптических свойств в ИК диапазоне

Для исследования ИК спектров отражения и поглощения манганитов и кобальтитов в настоящей работе использовалась криомагнитная установка на базе модернизированного и автоматизированного призмного спектрометра [48, 49] со сменными призмами, рабочий спектральный диапазон которой составляет 0.03 - 1.65 эВ (0.75 – 38 мкм). Чувствительность установки позволяет измерять минимальную прозрачность или коэффициент отражения на уровне ~ 0.1-0.5 %.

Блок-схема установки для измерения пропускания света (поглощения) и отражения показана на рисунке 1.2. Отличие схемы при измерениях спектров поглощения и отражения состоит в том, что в первом случае свет проходит сквозь образец, помещенный в магнитооптический криостат, а во втором – отражается от поверхности исследуемого образца или зеркала эталона (алюминия). В случае измерения спектров поглощения луч падает по нормали к поверхности образца, при измерении спектров отражения – под углом $\sim 7^\circ$ от нормали.

Магнитооптический криостат позволяет измерять спектры поглощения или отражения при температурах от 80 К до 400 К в режиме нагрева с предварительным охлаждением в постоянном магнитном поле или без поля. Измерение температуры проводится при помощи медь-константановой термопары.

В случае измерения спектров поглощения магнитное поле величиной до $H=8$ кЭ может быть направлено перпендикулярно плоскости исследуемого образца (вдоль падающего луча) или вдоль плоскости образца. При измерении спектров отражения магнитное поле с максимальной величиной $H=4$ кЭ направлено вдоль плоскости образца.

Установка для исследования ИК спектров отражения и поглощения состоит из источника излучения – силитового стержня (глобара) с температурой 1300 °С (1), прерывателя (2), который прерывает поток излучения с частотой 9 Гц, системы плоских (3) и сферических (4) зеркал, которые фокусируют свет на образце (5) (или зеркале-эталоне (6)). Отраженный от

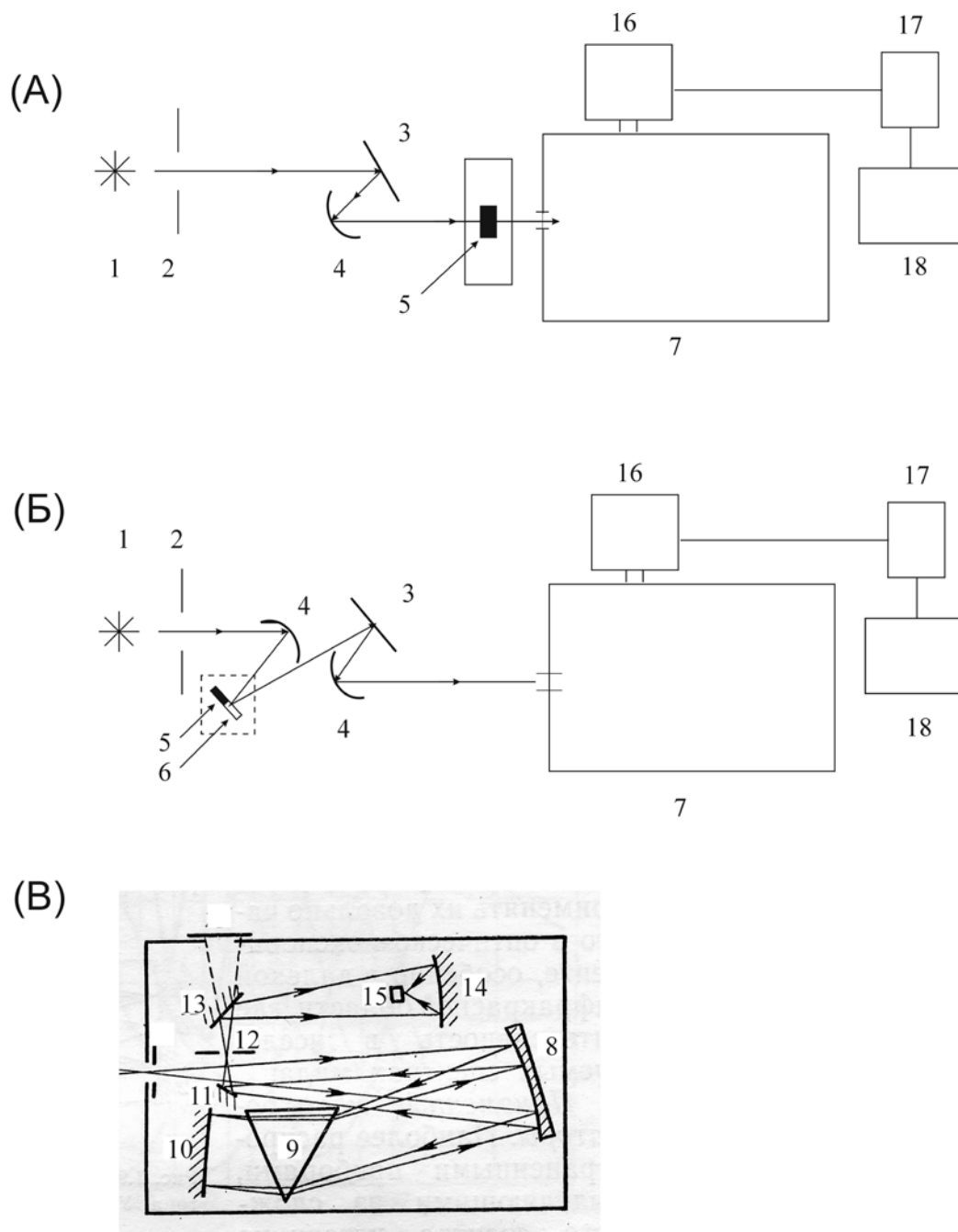


Рисунок 1.2. Принципиальная схема спектрометра ИКС-21 (а, б) для измерений спектров поглощения (а) и отражения (б) и оптическая схема монохроматора (в).

образца (или зеркала эталона) свет или прошедший через образец свет фокусируется на входной щели (7) монохроматора. Прошедший через входную щель монохроматора и отраженный от параболического зеркала (8) пучок лучей проходит сквозь неподвижную трехгранную призму (9) и подвергается первому разложению по длинам волн (рисунок 1.2в). Часть пучка нормально отражается от плоского зеркала Литтрова (10) и вторично проходит сквозь призму, разлагаясь по длинам волн. Зеркалом (11) через щель (12) пучок после отражения от зеркал (13) и (14) направляется к приемнику излучения - болометру (15). Измерение оптических спектров производится в режиме одноканального накопления. С болометра сигнал усиливается усилителем (16) и через устройство связи (17) направляется в компьютер (18), который управляет шаговым двигателем, который поворачивает зеркало Литтрова на заданную длину волны. На этой длине волны измеряется и запоминается интенсивность света. После измерения происходит установка следующей длины волны. Таким образом происходит накопление и формирование массива данных. При изменениях условий эксперимента формируются новые массивы данных.

Измерение спектров поглощения или отражения возможно в плоско-поляризованном свете. Для создания плоско-поляризованной волны используются дифракционные решетки, нанесенные на фторопласт или полиэтилен, которые устанавливаются перед исследуемым образцом.

1.4. Образцы

В работе представлены результаты исследования структурных, магнитных, транспортных и оптических свойств легированных манганитов с общей формулой $Re_{1-x}A_xMnO_3$, $0 \leq x \leq 1$, $Re=La$, Nd , $A=Sr$, Ca , Ba , и $CaMn_{1-z}Me_zO_3$, $0 \leq z \leq 0.12$, $Me=Mo$, W , а также результаты исследований других родственных сильно-коррелированных материалов: кобальтитов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $x=0.15$, 0.25 , 0.35

Исследуемые образцы представляли собой поликристаллы, монокристаллы и пленки. Поликристаллы приготавливались методом твердофазного синтеза (С.В.Наумов, С.В.Телегин, ИФМ УрО РАН), монокристаллы – безтигельной зонной плавкой (С.В.Наумов, С.В.Телегин, ИФМ УрО РАН, А. М. Балбашов, МЭИ, Я.М.Муковский, Д.А.Шулятев, МИСиС), пленки – методом лазерного напыления (кобальтиты, И.Н.Чуканова, Институт монокристаллов, Харьков, Украина).

По данным рентгенофазового анализа, все исследованные образцы являлись однофазными.

Для получения спектров отражения поли- и монокристаллов поверхность образцов шлифовалась с помощью алмазной пасты с размером зерна 3/2 и 2/1 мкм и полировалась алмазной пастой с зерном 1/0 мкм, нанесенной на шелк, до получения зеркальной поверхности.

Для получения спектров поглощения монокристаллов образцы с помощью алмазной пасты с размером зерна 5/3, 3/2 и 2/1 мкм стачивались до толщины 50-100 мкм, а затем полировались с двух сторон алмазной пастой 1/0 мкм, нанесенной на шелк.

Для измерения спектров поглощения пленок дополнительная обработка поверхности не проводилась.

Для изучения спектров оптического поглощения поликристаллических образцов и нанопорошков манганитов в инфракрасном диапазоне использовалась стандартная методика подготовки образцов – прессование исследуемого порошка в прозрачной матрице CsI. Для этого исследуемые поликристаллы перетирались и смешивались с обезвоженным порошком CsI с весом 3 мг и 400 мг, соответственно (или 2 мг и 400 мг). Затем под давлением 0.9 ГПа полученная смесь прессовалась в таблетки площадью $\sim 1 \text{ см}^2$, толщиной 1 мм.

1.5. Формулы для расчетов измеряемых оптических величин и погрешности их определения

В работе анализируются спектры отражения и поглощения манганитов и кобальтитов, которые получены из измерений интенсивности отраженного или прошедшего через образец света по стандартным формулам. Спектры отражения исследуемых образцов рассчитывались по формуле

$$R = (I/I_0)R_0, \quad (1.2)$$

где I – интенсивность света, отраженного от образца, I_0 – интенсивность света, отраженного от зеркала эталона, R_0 – коэффициент отражения для используемого зеркала-эталона (0.98 для алюминия).

Коэффициент поглощения исследуемого образца рассчитывался по формуле:

$$\alpha = (1/d) \cdot \ln[(1-R)^2 \cdot (I_0/I)], \quad (1.3)$$

где I – интенсивность света, прошедшего через образец, I_0 – интенсивность падающего света, d – толщина исследуемого образца в сантиметрах, R – коэффициент отражения образца в исследуемом диапазоне. Многократным отражением пренебрегалось ввиду больших значений коэффициента поглощения. В случае измерения коэффициента поглощения пленок на подложках в качестве I_0 использовалась интенсивность света, прошедшая через подложку.

Для анализа формы спектров поглощения композитов, приготовленных из поликристаллов или нанопорошков, помещенных в прозрачную диэлектрическую матрицу, и ее эволюции в зависимости от легирования, температуры или магнитного поля использовались спектры оптической плотности, которые рассчитывались по формуле:

$$D = \ln(I_0/I) . \quad (1.4)$$

Здесь в качестве I_0 использовалась интенсивность света, прошедшая через пластинку, полученную прессованием используемой матрицы без добавления исследуемого материала в тех же условиях.

Видно, что оптическая плотность пропорциональна коэффициенту поглощения без учета толщины исследуемого образца и коэффициента отражения. Поскольку в среднем ИК диапазоне в области между краем фундаментального и фононного поглощения в спектрах отражения исследованных материалов нет интенсивных узких полос, то отражение не дает существенный вклад с форму спектра оптической плотности, и при качественном анализе спектра поглощения им можно пренебречь.

В случае использования теоретических обработок измеренных спектров отражения или поглощения, используемые формулы приводятся в соответствующих разделах.

Точность нахождения положения особенностей в спектре определяется спектральной шириной щели монохроматора по формуле [50]:

$$\delta\nu = D \cdot S + \delta\nu_B, \quad (1.5)$$

где

$$D = \frac{v^2 \left(1 - n^2 \sin^2 \left(\frac{A}{2}\right)\right)^{1/2} \cdot 10^{-4}}{2 \cdot m \cdot \sin \left(\frac{A}{2}\right) \cdot \left(\frac{dn}{d\lambda}\right) \cdot f},$$

$$\delta\nu_B = \frac{v \cdot 10^{-4}}{m \cdot b \cdot \left(\frac{dn}{d\lambda}\right)}.$$

Здесь A – преломляющий угол призмы, b – длина ее основания в см, n – показатель преломления материала, из которого изготовлена призма, $dn/d\lambda$ – дисперсия в мкм^{-1} , m – число проходов луча через призму ($m=2$ для ИКС-21), f – фокусное расстояние коллиматорного зеркала ($f=270$ мм для ИКС-21), S – рабочая ширина щели монохроматора, в мм. Значения n и $dn/d\lambda$ являются табличными и указаны в [50].

В таблице 1.1 приведены для примера значения разрешения спектрометра, рассчитанные по формуле (1.5) при двух энергиях при типичных рабочих ширинах щели монохроматора.

Относительная погрешность в определении коэффициента поглощения составляла 2%. Погрешность определялась с доверительной вероятностью 0.95.

Отметим, что в работе приводятся спектральные зависимости коэффициента поглощения, оптической плотности и отражения от энергии E или от длины волны λ в зависимости от того, в каких координатах наиболее ярко проявляются обсуждаемые спектральные особенности исследуемых материалов.

Таблица 1.1. Значения спектральной ширины щели, рассчитанные по формуле (1.5)

E , эВ	S , мм	$2\Delta E$, эВ	$E \pm \Delta E$, эВ
0.14	2.4	$9 \cdot 10^{-3}$	0.140 ± 0.005
0.35	1.4	$7 \cdot 10^{-2}$	0.35 ± 0.04

2. Электронное разделение фаз и особенности носителей заряда в дырочно-легированных манганитах $Re_{1-x}A_xMnO_3$ ($x \leq 0.15$)

Легированными манганитами называют сложные оксиды с общей формулой $Re_{1-x}A_xMnO_3$, где Re – ионы редкоземельного ряда La, Pr, Nd, Sm и др., A - двухвалентные щелочноземельные ионы Ca, Sr, Ba или Pb, либо (реже) одновалентные ионы K, Na, Ag. Эти соединения имеют широкую область гомогенности, т.е. x может меняться в широких пределах (например, в случае, если редкоземельный элемент заменяется ионами Ca, то $0 \leq x \leq 1$).

Когда говорят о легированных манганитах, то чаще речь идет о соединениях вида $La_{1-x}A_xMnO_3$ с $x < 0.5$, для которых исходным является $LaMnO_3$. Замещение трехвалентных ионов La двухвалентными (или одновалентными) ионами либо создание дефицита по La приводит к появлению ионов Mn^{4+} , которые являются акцепторами – источниками дырок, благодаря которым данные манганиты и получили название «дырочно-легированные». В результате происходят существенные изменения физических свойств. Магнитные данные указывают на появление ферромагнитной компоненты, манганиты с уровнем легирования $0.1 \leq x < 0.5$ являются ферромагнетиками с температурой Кюри $T_C \sim 200 - 400$ К в зависимости от состава. При увеличении уровня легирования сопротивление уменьшается, а при концентрации $0.16 \leq x < 0.5$ наблюдается металлический характер температурной зависимости сопротивления $\rho(T)$ ($d\rho/dT > 0$) ниже температуры магнитного фазового перехода, если $A = Ca$ или Ba , или во всем температурном интервале, если $A = Sr$. Также с легированием может происходить изменение кристаллической структуры с орторомбической, которая реализуется в нелегированном $LaMnO_3$, на ромбоэдрическую. На рисунке 2.1 для примера показаны фазовые диаграммы, взятые из [51, 52], которые отражают изменения свойств в манганитах $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ и $La_{1-x}Ca_xMnO_3$.

2.1 Нелегированные манганиты $ReMnO_3$

2.1.1. $LaMnO_3$

Для понимания физических свойств материалов на основе $LaMnO_3$ необходимо знать исходное состояние, т.е. физические свойства нелегированного манганита. Исходный $LaMnO_3$

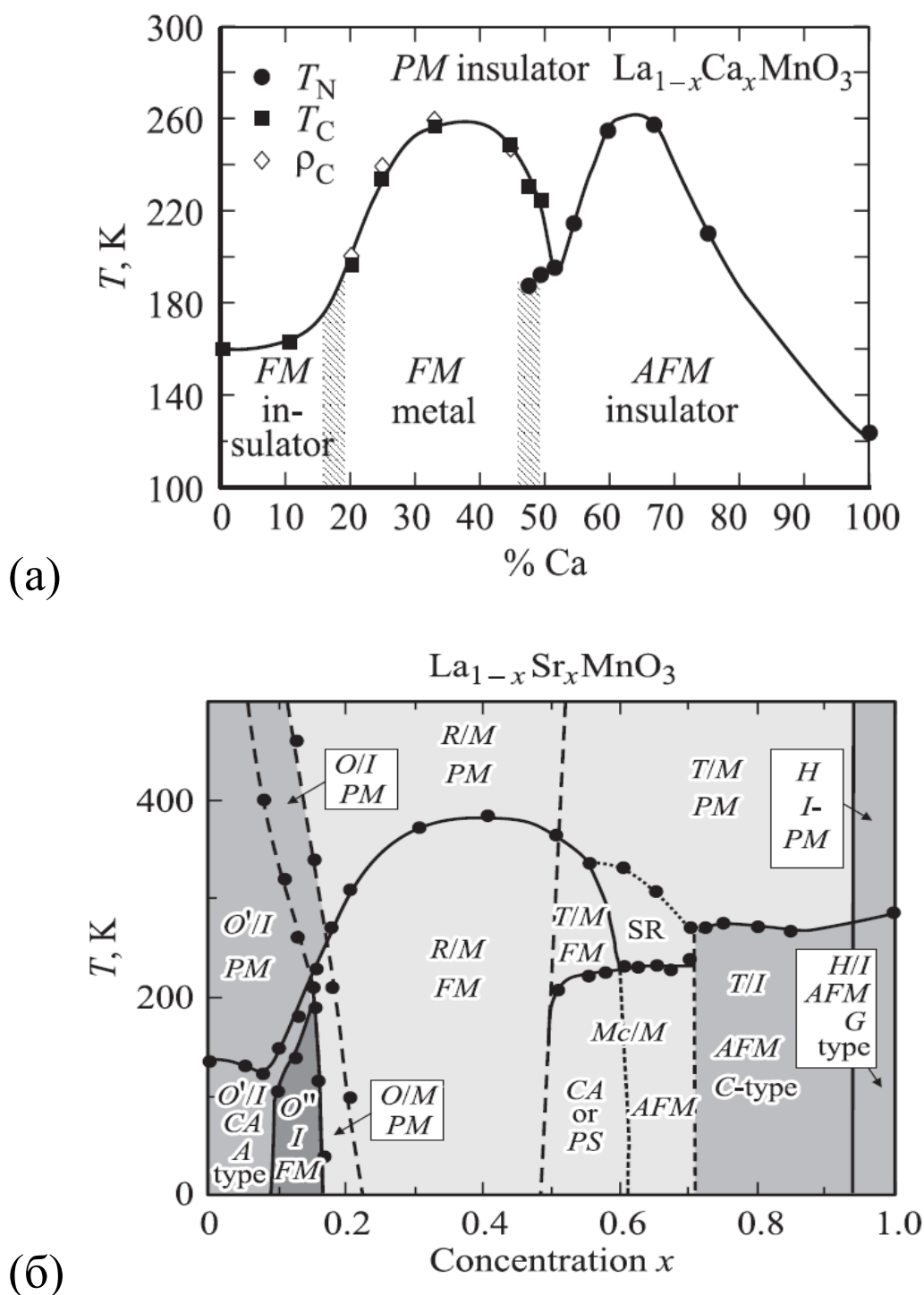


Рисунок 2.1. Фазовые диаграммы (а) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [51] и (б) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [52]. Обозначения на панели (а): PM – парамагнитный, FM – ферромагнитный, AFM – антиферромагнитный. Обозначения на панели (б) для кристаллической структуры: O – орторомбическая, O' – орторомбическая с ян-теллеровскими искажениями, O'' – орторомбическая с орбитальным упорядочением, R – ромбоэдрическая, T – тетрагональная, H – гексагональная; для магнитной структуры: PM – парамагнитная, FM – ферромагнитная, CA – скошенная антиферромагнитная структура, PS – разделение фаз, AFM – антиферромагнитная; для электронного состояния: I – изолятор, M – металл.

по магнитным данным при низких температурах является антиферромагнетиком А-типа, температура перехода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное $T_N \approx 140$ К [1, 53]. При этом температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ имеет полупроводниковый характер, $d\rho/dT < 0$, величина электросопротивления увеличивается с охлаждением от сотен Ом·см (при комнатной температуре) до 10^8 Ом·см и выше при $T=100$ К [54].

Поскольку физические свойства материалов определяются их электронной структурой, то кратко опишем электронную структуру LaMnO_3 .

Исходный нелегированный стехиометрический LaMnO_3 со структурой перовскита содержит только ионы Mn^{3+} с электронной конфигурацией $3d^4$, которые окружены шестью ионами кислорода, образующими октаэдр (рисунок 2.2а). Вследствие обменного взаимодействия $3d$ уровни ионов Mn расщеплены по спину ($\Delta_{\text{ex}} \sim 3$ эВ), и состояния со спином вверх лежат ниже, чем состояния со спином вниз, а октаэдрическое положение приводит к тому, что $\text{Mn } 3d$ уровни расщепляются под действием кристаллического поля ($\Delta_{\text{cf}} \sim 2$ эВ) на группу трех t_{2g} орбиталей (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) и группу двух e_g орбиталей ($d_{x^2-y^2}, d_z^2$), причем t_{2g} уровни имеют более низкую энергию. В свою очередь, двукратно вырожденные e_g уровни расщепляются за счет эффекта Яна-Теллера ($\Delta_{\text{JT}} \sim 1.5$ эВ), из-за которого появляются тетрагональные искажения октаэдров, которые взаимно упорядочиваются. Три электрона, находящиеся на t_{2g} уровнях, образуют локализованный ионный остов и определяют спин ионов Mn^{3+} , четвертый электрон заселяет один из e_g уровней.

Расчеты зонной структуры LaMnO_3 предсказывают щель между $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 уровнями. Экстремумы валентной зоны и зоны проводимости находятся в разных точках зоны Бриллюэна [55-57]. По данным различных авторов, непрямая, минимальная щель между этими уровнями E_g составляет ~ 0.2 эВ [58], 0.27 эВ [59], 0.28 эВ [56, 60], 0.44 эВ [61], тогда как прямая щель оценивается как 0.7 эВ [58, 59], 0.95 эВ [56]. Схематическая электронная структура иона Mn^{3+} в манганитах, взятая из [55], представлена на рисунке 2.2б.

Одним из основных параметров полупроводника является ширина запрещенной зоны, которая достаточно точно может быть определена из спектров поглощения, полученных при измерении пропускания света монокристаллом. К началу работы над диссертацией имелся ряд работ, в которых приводились данные об оптических свойствах нелегированного LaMnO_3 [15, 16, 18, 62-73]. Однако в работах [15, 16, 18, 62, 63, 66, 73-75] исследовались спектры оптической проводимости, полученные путем преобразований Крамерса-Кронига спектров отражения монокристаллов или поликристаллов, в работах [67, 68, 71] – спектры оптической проводимости или поглощения, полученные при измерении пропускания пленок LaMnO_3 , а в работах [64, 65, 73] изучались оптические фононы LaMnO_3 . При этом для ширины запрещенной

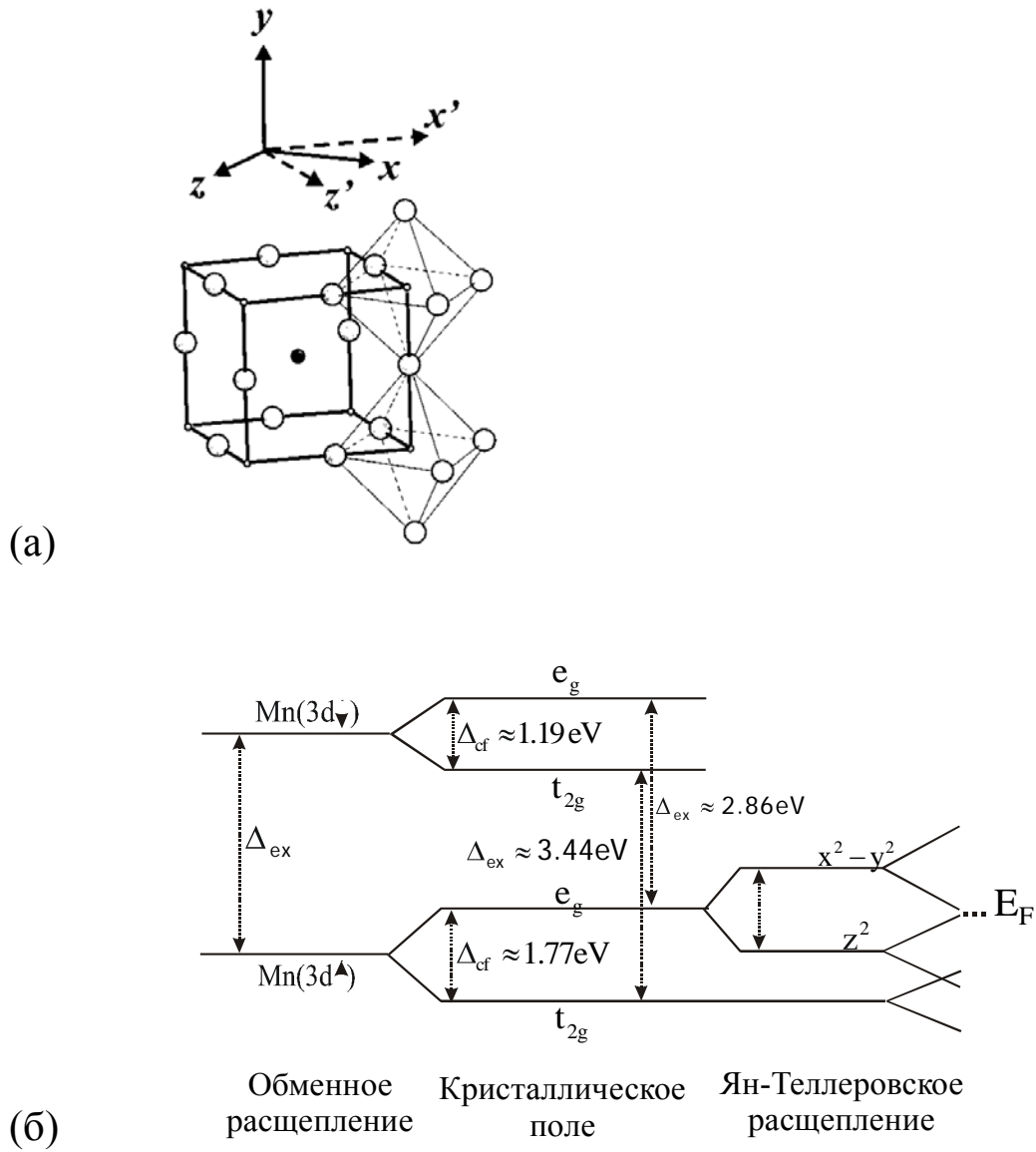


Рисунок 2.2. а) Кристаллическая структура манганитов с общей формулой $Re_{1-x}A_xMnO_3$. Черный кружок в центре соответствует иону Re (или A), маленькие светлые кружки – иону Mn , большие светлые кружки – кислороду. б) Расщепление мультиплетов Mn d состояний для $LaMnO_3$ [55]

зоны были сделаны лишь оценки в некоторых из указанных работ ($E_g \sim 1.2$ эВ [18, 66]), а точное значение E_g оставалось не определенным.

Для определения ширины запрещенной зоны нами были измерены спектры поглощения нелегированного монокристалла LaMnO_3 [76], для которого так же были исследованы магнитные и транспортные свойства [77].

На рисунке 2.3 показаны полевая и температурная зависимости намагниченности, $M(H)$ и $M(T)$, монокристалла LaMnO_3 . В зависимости $M(H)$ наблюдается линейный рост намагниченности с увеличением магнитного поля с малой величиной спонтанной намагниченности, что указывает на преимущественно антиферромагнитный характер магнитного упорядочения. Пик в температурной зависимости намагниченности $M(T)$, измеренной в поле 50 кЭ, при $T_N = 134$ К связан с переходом из парамагнитного в антиферромагнитное состояние.

На рисунке 2.4 показана температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ монокристалла LaMnO_3 . Кривая $\rho(T)$ для LaMnO_3 хорошо описывается экспоненциальной зависимостью

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a^p / kT), \quad (2.1)$$

где ρ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a^p – энергия активации, которая по результатам подгонки равна 0.26 эВ.

Малая величина спонтанной намагниченности, линейный характер зависимости $M(H)$ и высокое значение сопротивления указывают на то, что мы имеем дело с монокристаллом манганита LaMnO_3 , состав которого наиболее близок к стехиометрическому по сравнению с другими образцами.

Перейдем к рассмотрению оптических свойств. На рисунке 2.5 показан спектр отражения $R(E)$ монокристалла нелегированного манганита LaMnO_3 , измеренный при комнатной температуре. Имеются следующие характерные особенности: интенсивные полосы отражения при $E=0.07$ и 0.04 эВ, глубокий минимум при $E=0.09$ эВ и широкая область $0.2 - 1.2$ эВ, в которой величина коэффициента отражения практически не меняется. Полосы при 0.07 эВ и 0.04 эВ связаны с взаимодействием света с оптическими фононами. Как показано в работе [64], каждая из этих полос состоит из нескольких узких фононных полос, которые относятся к различным видам колебаний. При этом высокоэнергетическая полоса при $E=0.07$ эВ состоит из трех фононов с частотами $\nu=621, 594$ и 574 см^{-1} , а низкоэнергетическая – из семи фононов. Фононы с частотой 621 и 574 см^{-1} и симметрией B_{2u} соответствуют сложному движению ионов внутри октаэдра MnO_6 вдоль оси y (см. рисунок 2.2а), а фонон с частотой 594 см^{-1} и симметрией B_{3u} – движению вдоль оси x , при котором доминирующими являются смещения кислорода в плоскости [64].

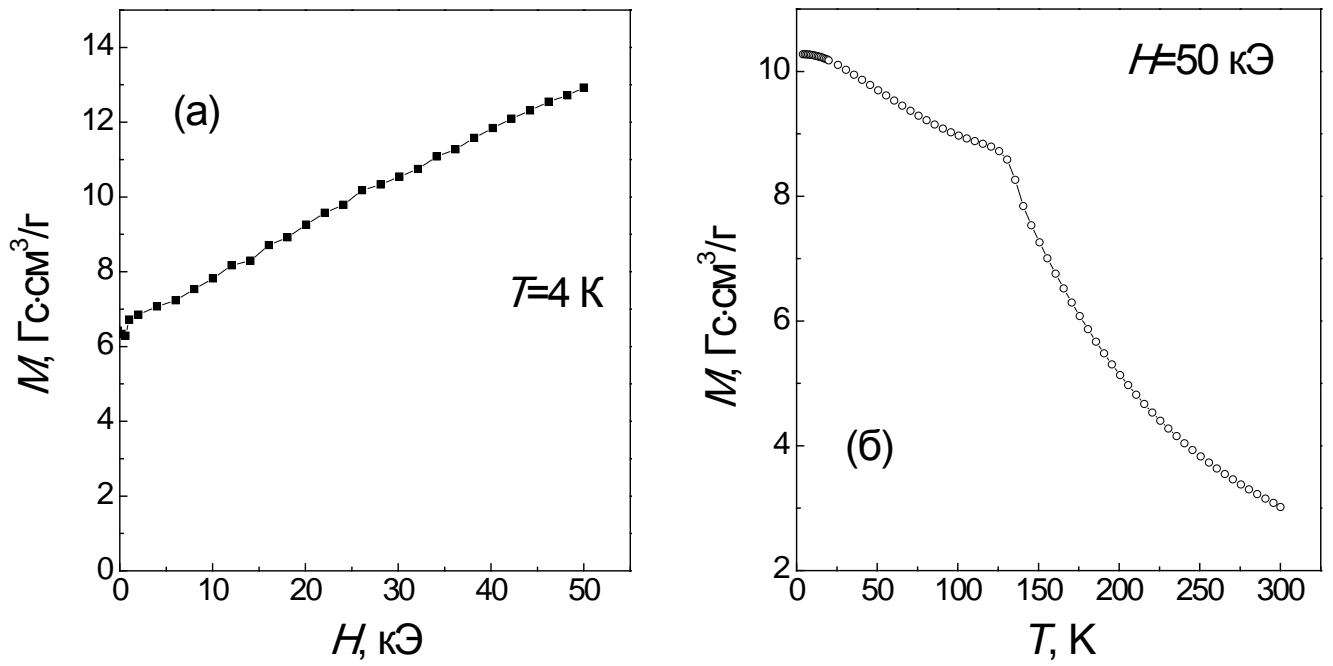


Рисунок 2.3. Зависимости намагниченности монокристалла LaMnO_3 от магнитного поля (а) при $T=4\text{ K}$ и от температуры (б) в магнитном поле $H=50\text{ кЭ}$.

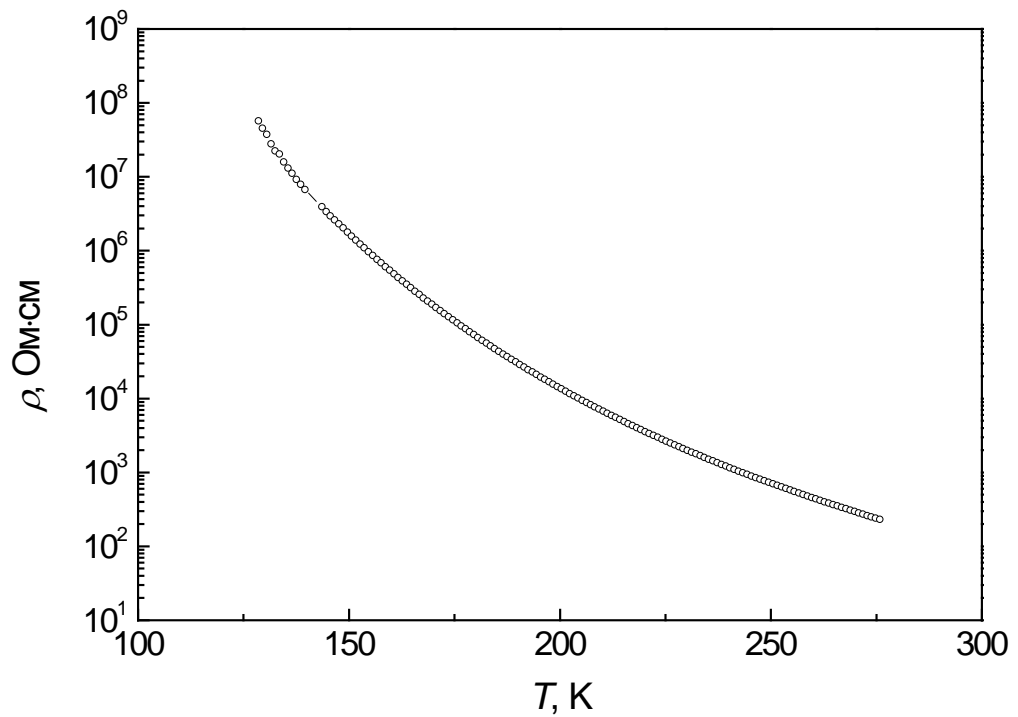


Рисунок 2.4. Температурная зависимость электросопротивления монокристалла LaMnO_3 .

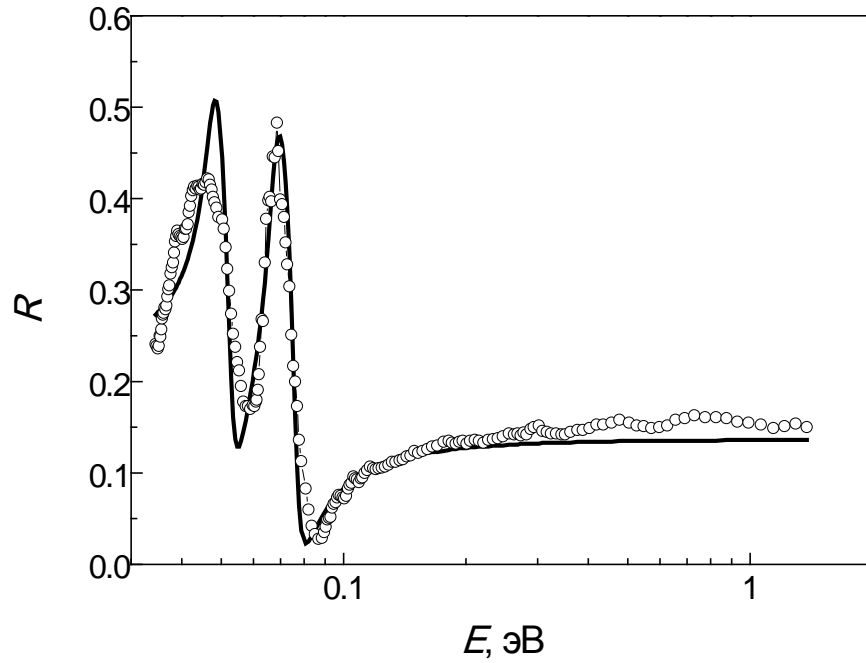


Рисунок 2.5. Спектры отражения монокристалла LaMnO_3 при $T=295$ К. Символы – экспериментальные точки, сплошная линия – расчетный спектр, полученный по формуле (2.2).

Нами была проведена подгонка экспериментального спектра отражения $R(E)$ нелегированного LaMnO_3 теоретической кривой, рассчитанной по формуле

$$R(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \sqrt{2 \cdot \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right) + 1}}{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \sqrt{2 \cdot \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right) + 1}}, \quad (2.2)$$

где ε_1 и ε_2 – реальная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (2.3)$$

которые в случае взаимодействия света с колебаниями кристаллической решетки описываются следующими формулами:

$$\varepsilon_1^{ph} = \varepsilon_\infty \cdot \left(1 + \frac{(\omega_t^2 - \omega_i^2) \cdot (\omega_t^2 - \omega^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + (\gamma^{ph})^2 \cdot \omega^2} \right) \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_2^{ph} = \varepsilon_\infty \cdot \frac{(\omega_t^2 - \omega_i^2) \cdot \gamma^{ph} \cdot \omega}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + (\gamma^{ph})^2 \cdot \omega^2} \quad (2.5)$$

где ω , ω_i и γ^{ph} – продольная, поперечная частота и параметр затухания оптических фононов, которые являются подгоночными параметрами.

Как видно из рисунка 2.5, имеется хорошее согласие между теоретической и экспериментальной кривыми $R(E)$. При этом из подгонки спектров отражения были определены частоты $\omega_i = 1.22 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ($\nu_i = 647 \text{ см}^{-1}$), $\omega_t = 1.02 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ($\nu_t = 531 \text{ см}^{-1}$) и $\gamma^{ph} = 9 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ для фонона, соответствующего высокоэнергетической полосе с максимумом при $E = 0.07$ эВ. Полученные значения близки к значениям, приведенным в [64]. Высокочастотная и статическая диэлектрическая проницаемость составила $\varepsilon_\infty = 4.7$, $\varepsilon_0 = 2.7$, соответственно.

На рисунке 2.6а показаны спектры поглощения $\alpha(E)$ монокристалла LaMnO_3 , измеренные при комнатной температуре (т.е. в парамагнитной области) и при 80 К (в области магнитного упорядочения). В приведенных спектрах поглощения различаются три области: при энергиях ниже $E = 0.09$ эВ начинается поглощение, обусловленное взаимодействием света и кристаллической решетки (фононное поглощение) (см рисунок 2.5); рост поглощения в области энергий $E > 0.4$ эВ является началом фундаментального поглощения; между этими двумя областями находится «окно прозрачности», в котором может проявляться взаимодействие света со свободными носителями заряда и примесное поглощение.

В спектрах $\alpha(E)$ исследованного кристалла LaMnO_3 в области 0.12 - 0.16 эВ видна полоса поглощения со сложной структурой. Существование полос в среднем ИК диапазоне (так называемые MIR (middle infrared) полосы), соответствующих локализованным состояниям, является общей чертой оксидов переходных металлов и может быть объяснено на основе кластерной модели фазы полярных центров, предложенной А. С. Москвиным [78, 79]. В рамках

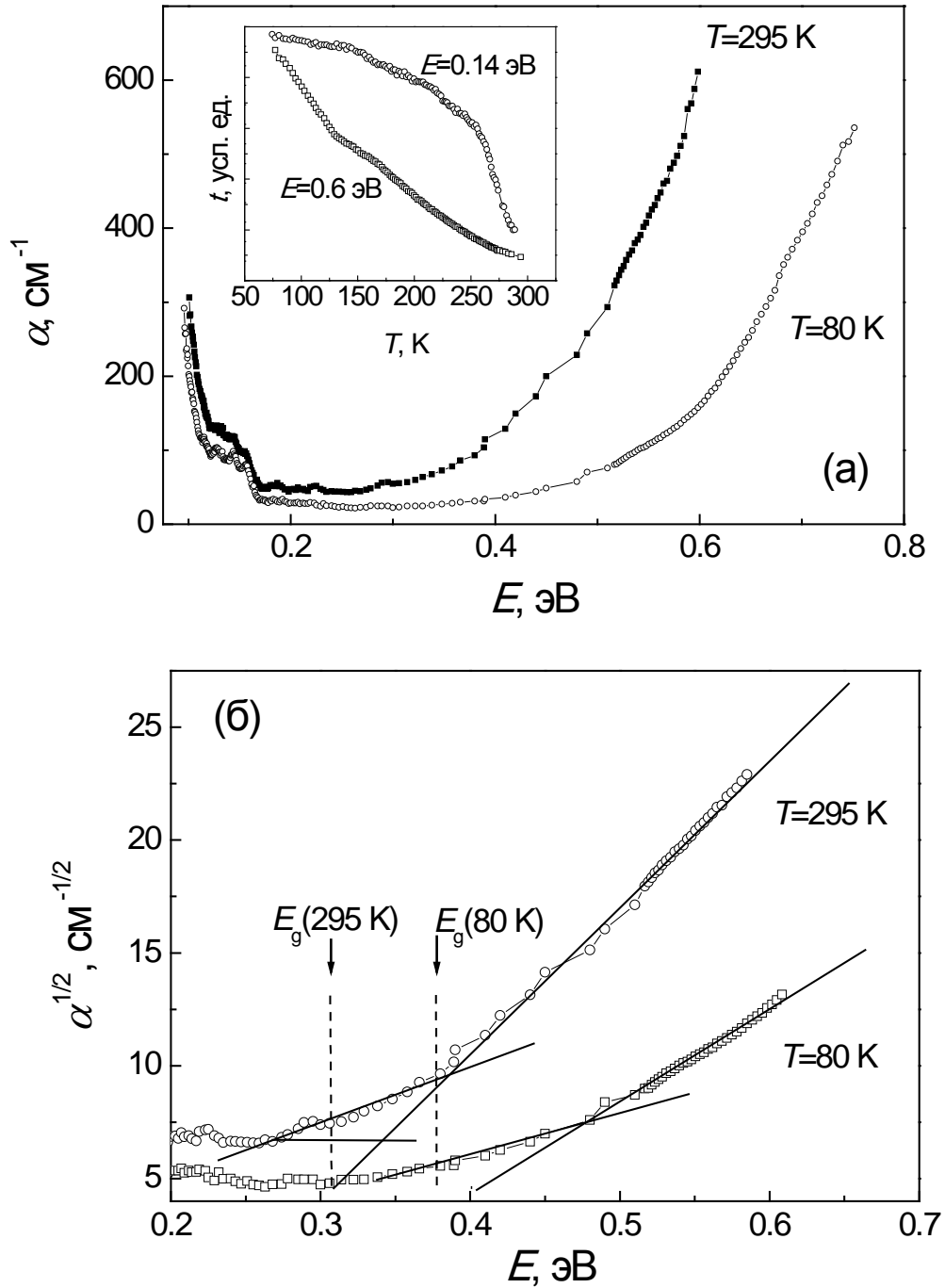


Рисунок 2.6. а) Спектры поглощения монокристалла LaMnO_3 , измеренные при $T=295\text{ K}$ и $T=80\text{ K}$; б) спектральные зависимости $\sqrt{\alpha}$ от энергии фотона в области края основного поглощения с участием фононов. Вставка – температурные зависимости пропускания света, измеренные при энергии $E=0.14\text{ эВ}$ и 0.6 эВ .

такой модели манганиты рассматриваются как системы, неустойчивые относительно реакции диспропорционирования с образованием из двух основных кластеров MnO_6^{9-} полярных дырочных MnO_6^{8-} и электронных MnO_6^{10-} псевдо-ян-теллеровских кластеров, отличающихся «локальным бозоном» - парой электронов, связанных в полностью заполненной молекулярной оболочке



Переходы с переносом заряда p-d внутри основных кластеров MnO_6^{9-} (как и в CuO_4^{6-} в CuO и ВТСП [80]) формируют полосы поглощения в области фундаментального поглощения, которые занимают широкий спектральный интервал от $E=1.7$ эВ до ~ 10 эВ и сосуществуют вместе с полосами, связанными с d-d переходами с переносом заряда между соседними кластерами [70, 79, 81, 82]. За счет резкого корреляционного уменьшения энергии p-d переходов с переносом заряда при введении дополнительной дырки (или электрона) в основной кластер и образования дырочных и электронных кластеров в средней ИК области появляются дополнительные полосы поглощения [78].

Еще раз отметим, что образование дырочных и электронных кластеров MnO_6^{8-} и MnO_6^{10-} , формально соответствующих ионам Mn^{4+} и Mn^{2+} , за счет реакции диспропорционирования происходит даже в нелегированном LaMnO_3 . Это позволяет предположить связь полосы, наблюдаемой в спектрах поглощения LaMnO_3 при 0.12-0.16 эВ, с появлением ионов Mn^{4+} или Mn^{2+} . Как будет показано ниже при рассмотрении спектров поглощения манганитов с замещением ионов La^{3+} двухвалентными ионами Ca, Sr, Ba, положение данной полосы не меняется, а ее интенсивность растет с увеличением легирования, что указывает на то, что данная полоса связана с появлением ионов Mn^{4+} , т.е. с внутрицентровыми переходами в дырочных кластерах MnO_6^{8-} .

Как отмечается в работах [78, 81], основные кластеры MnO_6^{9-} , так же как и дырочные и электронные кластеры MnO_6^{8-} и MnO_6^{10-} , формально соответствующие ионам Mn^{4+} и Mn^{2+} , могут рассматриваться как ян-теллеровские поляроны, поскольку в октаэдре Mn-O имеет место вибронная связь и эффект Яна-Теллера. На существование поляронных полос поглощения в средней ИК области легированных манганитов ранее указывалось другими авторами: в манганите $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ поляронная полоса обнаруживалась при энергии ~ 0.5 эВ [18] и при ~ 0.15 эВ [83], а в манганите $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ – при ~ 0.4 эВ [84] и ~ 0.8 эВ [85]. Подробно поглощение, связанное с поляронами, будет рассмотрено ниже в параграфе 2.4.

Как видно из рисунка 2.6а, охлаждение приводит к уменьшению коэффициента поглощения α во всем измеренном спектральном интервале 0.09-0.75 эВ. При этом полоса при 0.12-0.16 эВ сохраняется в спектре. На вставке к рисунку 2.6а приведены температурные зависимости

пропускания света $t(T)$, измеренные при $E=0.14$ эВ и 0.6 эВ. Пропускание увеличивается при понижении температуры, что обычно наблюдается в полупроводниках.

Величина коэффициента поглощения монокристалла LaMnO_3 в «окне прозрачности» составляет $30-50 \text{ см}^{-1}$. Как известно, по величине коэффициента поглощения в «окне прозрачности» можно судить о чистоте полупроводникового монокристалла. Малое значение α совместно с малыми значениями отражения R монокристалла LaMnO_3 в области энергий $E>0.09$ эВ и, особенно, в минимуме перед фоновым спектром ($E\sim 0.09$ эВ) (рисунок 2.5), полупроводниковый характер температурной зависимости пропускания света $t(T)$ подтверждают сделанное выше утверждение о том, что настоящий монокристалл LaMnO_3 имеет близкий к стехиометрическому состав. Исходя из этого, мы можем рассматривать спектральные и температурные зависимости коэффициента поглощения и отражения этого монокристалла как «эталон» при сопоставлении экспериментальных данных, полученных от других легированных манганитов на основе LaMnO_3 .

Как было сказано выше, расчеты зонной структуры указывают, что экстремумы валентной зоны и зоны проводимости находятся в разных точках зоны Бриллюэна [55-57]. В [47] и других монографиях, в которых даются теоретические основания и описываются методы оптических исследований параметров полупроводниковых материалов, в частности, ширины запрещенной зоны, показано, что частотная зависимость электропроводности и спектр коэффициента поглощения зависят от взаимного расположения экстремумов валентной зоны и зоны проводимости, а также от того, разрешены или запрещены на основании симметрии волновых функций переходы между этими зонами. В случае расположения экстремумов валентной зоны и зоны проводимости в разных точках волнового пространства, переход электрона из одной зоны в другую под действием электромагнитной волны возможен, если учесть взаимодействие электронов с фононами, т.е. с колебаниями решетки. При испускании фонона энергия оптического кванта $\hbar\omega$ тратится на переброс электрона из вершины валентной зоны в дно зоны проводимости и на возбуждение нормальных колебаний решетки. Импульс фонона, который при этом испускается, определяется разностью векторов максимума и минимума электронных зон, между которыми происходит оптический переход, а энергия фонона определяется спектром колебаний кристаллической решетки. В этом случае спектральная зависимость коэффициента поглощения в области края фундаментального поглощения имеет вид

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{F}{\hbar\omega} \cdot \left(\exp \frac{\theta}{T} - 1 \right)^{-1} \left(\hbar\omega - E_g + k\theta \right)^2, \quad (2.7)$$

где F – некоторая константа, в которую входит матричный элемент перехода, $k\theta$ – энергия фонона. Видно, что если экспериментальные точки нанести на график, по оси ординат которого откладывается $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$, а по оси абсцисс – энергия $\hbar\omega$, то экспериментальные точки будут

образовывать прямые линии, которые пересекают ось энергий в точках $\hbar\omega = E_g - k\theta$ и $\hbar\omega = E_g + k\theta$ [47].

На рисунке 2.6б представлены спектры поглощения монокристалла LaMnO_3 , построенные в координатах $\sqrt{\alpha(E)}$. Хорошо видно, что экспериментальные точки образуют два достаточно протяженных линейных участка. Это указывает на то, что край поглощения действительно определяется межзонными переходами с участием фононов, и поглощение в этой области энергий связано с непрямыми разрешенными переходами. Ширина запрещенной зоны нелегированного манганита LaMnO_3 , определенная из рисунка 2.6б, составляет $E_g = (0.30 \pm 0.04)$ эВ при комнатной температуре и $E_g = (0.40 \pm 0.04)$ эВ при 80 К. В процессе переноса носителя из валентной зоны в зону проводимости участвуют фононы с волновым числом $\theta = 594 \text{ см}^{-1}$ ($\hbar\omega = 0.074$ эВ).

Для сравнения нами были измерены спектры поглощения монокристалла нелегированного манганита с небольшим дефицитом по лантану $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ (на рисунках не показано). Математическая обработка спектров $\alpha(E)$ дает те же значения ширины запрещенной зоны при $T = 295$ К и 80 К, однако происходит смена фонона, участвующего в непрямом межзонном переходе: для $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ волновое число фонона равно $\theta = 287 \text{ см}^{-1}$ ($\hbar\omega = 0.036$ эВ) [76].

Фононы, участвующие в формировании края фундаментального поглощения LaMnO_3 и $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, принадлежат одной группе симметрии, однако при этом они соответствуют разным колебаниям ионов марганца и кислорода [64]. Для колебаний с частотой $\theta = 594 \text{ см}^{-1}$ доминирующими являются смещения кислорода в плоскости. Фонон с $\theta = 287 \text{ см}^{-1}$ соответствует сложному движению, в котором амплитуды смещений атомов Mn сравнимы с амплитудами кислородных колебаний. Смена основного фонона, участвующего в формировании края фундаментального поглощения, при наличии дефицита по лантану может быть результатом сильных искажений кристаллической решетки.

Обнаруженное увеличение E_g при охлаждении с коэффициентом температурного сдвига $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К является типичным для полупроводников. Определенная нами величина E_g близка к значениям, предсказанным в теоретических работах [56, 59-61], и значительно меньше ширины запрещенной зоны, оцененной по спектрам оптической проводимости, полученных из спектров отражения путем преобразований Крамерса-Кронига [18, 66].

2.1.2. Орторомбические манганиты $PrMnO_3$, $SmMnO_3$, $GdMnO_3$ и $EuMnO_3$

Кроме оптических свойств манганита лантана $LaMnO_3$, который наиболее часто является исходным соединением для легированных манганитов, нами были исследованы спектры поглощения монокристаллов других манганитов, в которых в качестве редкоземельного иона используются Pr, Sm, Gd или Eu. Эти материалы интересны тем, что редкоземельные ионы с незаполненной 4f оболочкой при взаимодействии с электромагнитным излучением в данных материалах могут давать люминесценцию и испускание электромагнитного излучения 4f-4f переходов, что может быть использовано для создания лазеров, преобразователей излучения и т.п. Обычно при изучении мультиплетных переходов в редкоземельных ионах эти ионы помещают в различные прозрачные матрицы, однако при исследовании переходов в редкоземельных ионах в соединениях необходим учет локальной симметрии кристаллов.

В редкоземельных орторомбических манганитах переходы между мультиплетами 4f ионов в области энергий ниже области фундаментального поглощения практически не изучены, за исключением $SmMnO_3$ [86]. В «концентрированных» редкоземельных манганитах изучение 4f-4f переходов важно для определения их вклада в коэффициент поглощения вблизи края фундаментального поглощения, для определения энергии и анизотропии мультиплетных переходов, а так же для того, чтобы показать, что «окно прозрачности» манганитов может быть «богатым» на полосы поглощения, имеющие разную природу.

Спектры поглощения орторомбических манганитов $PrMnO_3$, $SmMnO_3$, и $GdMnO_3$, измеренные при комнатной температуре [87], показаны на рисунке 2.7. Температура Нееля для данных манганитов равна $T_N=99$, 60, и 42 К, соответственно, т.е. при комнатной температуре они находятся в парамагнитном состоянии.

В области энергий 0.1 – 0.2 эВ поглощение обусловлено взаимодействием света с комбинированными фононами и, возможно, с переходами в дырочных кластерах $[MnO_6^{8-}]$, так же как и в $LaMnO_3$, возникающих за счет реакции диспропорционирования или нестехиометрии по редкоземельной подрешетке.

В спектрах поглощения $PrMnO_3$ и $SmMnO_3$ при энергиях $E>0.2$ эВ наблюдаются полосы поглощения, связанные с мультиплетными переходами 4f-4f. Полосы поглощения в $PrMnO_3$, в котором ион Pr^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^2$, связаны с электронными переходами с основного уровня 3H_4 на высокоэнергетические уровни 3H_5 (0.30 эВ), 3H_6 (0.55 эВ) и 2F_3 (0.63 эВ). Полосы поглощения в спектре манганита $SmMnO_3$ с электронной конфигурацией ионов $Sm^{3+} 4f^5$ связаны с переходом с уровня $^6H_{5/2}$ на уровни $^6H_{9/2}$ (0.30 эВ), $^6H_{11/2}$ (0.42 эВ) и $^6H_{13/2}$ (0.60 эВ). Различие полос поглощения, связанных с мультиплетными f-f переходами, в

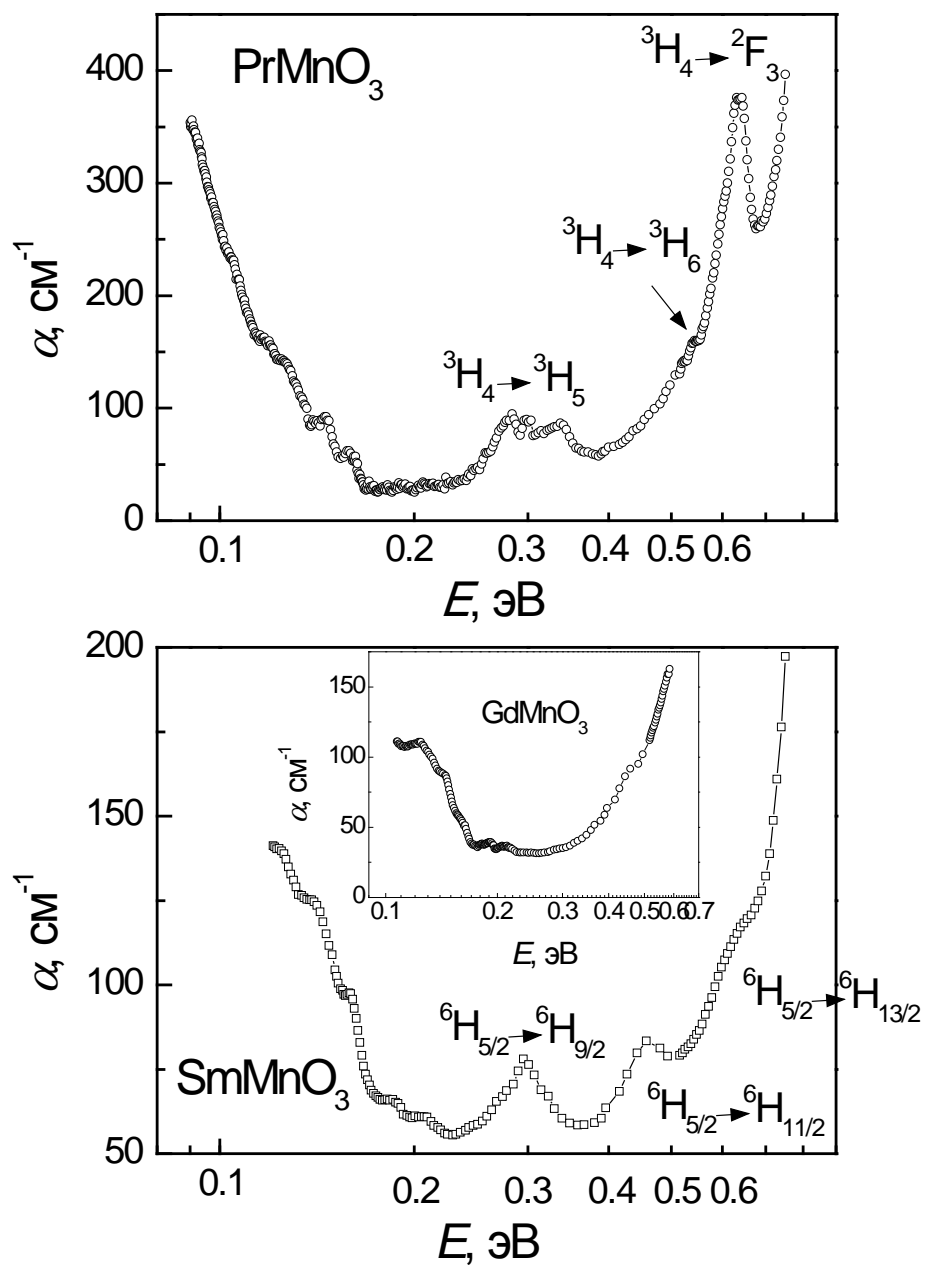


Рисунок 2.7. Спектры поглощения монокристаллов PrMnO_3 , SmMnO_3 , и GdMnO_3 при $T=295\text{ K}$

спектрах $\alpha(E)$, измеренных в плоско-поляризованном свете с разным направлением вектора электрического поля \mathbf{E} электромагнитной волны, (анизотропия полос поглощения) для кристаллов PrMnO_3 и SmMnO_3 слабое, поэтому мы не будем ее обсуждать.

Энергии максимумов мультиплетных полос, наблюдаемых в манганитах, близки к энергиям полос в других материалах, содержащих редкоземельные ионы Pr или Sm [88, 89], однако, особенности полос, в частности, относительная интенсивность, зависит от локальной симметрии положения, в котором находится редкоземельный ион.

В отличие от кристаллов PrMnO_3 и SmMnO_3 , спектр поглощения монокристалла GdMnO_3 не имеет ярко выраженных особенностей в области энергий 0.2 – 0.6 эВ (вставка к рисунку 2.7б), поскольку 4f оболочка иона Gd^{3+} заполнена наполовину.

На рисунке 2.8 показаны спектры поглощения монокристалла EuMnO_3 [87], поверхность которого была параллельна ab-плоскости, измеренные в плоско-поляризованном свете при комнатной температуре и при $T=80$ К. В спектрах $\alpha(E)$ виден набор интенсивных мультиплетных полос, связанных с переходом с основного 7F_0 уровня иона Eu^{3+} , имеющего электронную конфигурацию $4f^7$, на возбужденные уровни 7F_3 , 7F_4 и 7F_6 с энергиями $E \sim 0.2$ эВ, 0.37 эВ и 0.62 эВ, соответственно, а также слабая особенность при $E \sim 0.58$ эВ, связанная с переходом с уровня 7F_1 на уровень 7F_6 .

В отличие от рассмотренных выше PrMnO_3 и SmMnO_3 , в EuMnO_3 наблюдается анизотропия коэффициента поглощения в зависимости от направления вектора электрического поля \mathbf{E} электромагнитной волны относительно оптической оси кристалла, которая особенно ярко проявляется для полос поглощения при ~ 0.2 эВ и 0.37 эВ. С ростом температуры от $T=80$ К до $T=295$ К в спектре $\alpha(E)$ наблюдается существенное усиление полосы при $E \sim 0.20$ эВ, указывая на увеличение заселенности возбужденного штарковского уровня основного мультиплета.

2.1.3. Гексагональные манганиты ErMnO_3 , HoMnO_3 , TmMnO_3 , YbMnO_3

Нелегированные редкоземельные манганиты ReMnO_3 с гексагональной кристаллической структурой ($\text{Re}=\text{Ho}^{3+}$, Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) привлекают внимание тем, что относятся к классу мультиферроиков [90]. Кроме некоторых работ, в которых приводятся данные для YbMnO_3 [91], HoMnO_3 [92] и ErMnO_3 [93], в литературе отсутствует подробная информация об оптических

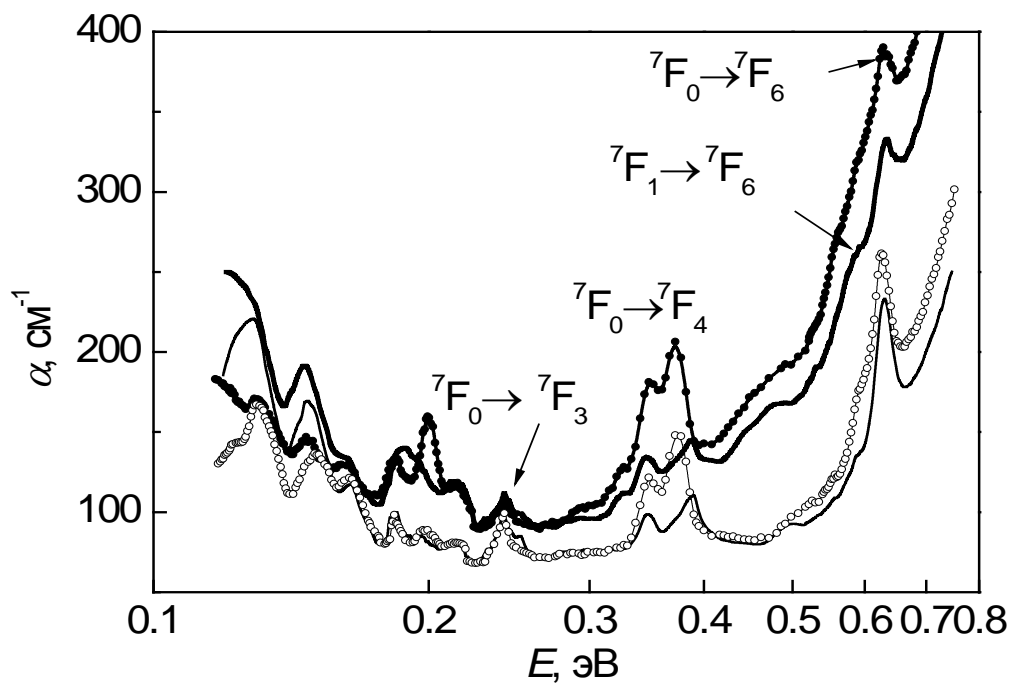


Рисунок 2.8. Спектры поглощения монокристалла EuMnO_3 , измеренные при $T=300 \text{ K}$ (темные символы и толстая линия) и при $T=80 \text{ K}$ (светлые символы и тонкая линия). Символы соответствуют $\alpha_{||}$, линии – α_{\perp} .

свойствах гексагональных манганитов при энергиях ниже области фундаментального поглощения и о проявлениях переходов между мультиплетами 4f ионов.

Нами были измерены спектры отражения и поглощения гексагональных манганитов $ReMnO_3$ с $Re=Er$, Ho, Tm и Yb [87], которые представляли собой пластинки монокристаллов с плоскостью (110), т.е. гексагональная ось с лежала в плоскости образца. Спектры поглощения были измерены в плоско-поляризованном свете с вектором поляризации, направленном вдоль или поперек оси с.

На рисунке 2.9 показаны спектры поглощения и отражения монокристалла $ErMnO_3$. Гексагональный манганит $ErMnO_3$ является ферроэлектриком при температурах ниже $T_C=833$ К и антиферромагнетиком ниже $T_N=79$ К [94].

В спектре отражения, измеренного при комнатной температуре, (вставка на рисунке 2.9б) видно, что взаимодействие света с фононами начинается при энергиях $E < 0.1$ эВ (800 см^{-1}), что согласуется с данными работы [92], в которой приведен спектр отражения монокристалла $HoMnO_3$. При этом согласно литературным данным, при измерении спектров отражения в линейно-поляризованном свете, с вектором поляризации, направленном вдоль или поперек гексагональной оси с, начало фононного спектра и положение фононных полос существенно отличается [95]. Поскольку, коэффициент отражения манганитов $ReMnO_3$ измерен в естественном (неполяризованном) свете, спектр $R(E)$ на вставке к рисунку 2.9б представляет собой суперпозицию спектров отражения для разных направлений поляризации света.

На рисунке 2.9а показаны спектры поглощения $ErMnO_3$, измеренные при комнатной температуре и при $T=80$ К при двух направлениях поляризации света. В спектре видна узкая полоса при $E \approx 0.83$ эВ с тонкой структурой. Эта полоса связана с переходами между мультиплетами $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} , которые имеют конфигурацию $4f^{11}$. Переходы между данными мультиплетами интенсивно изучаются в связи с эффективной эмиссией (см, например, [96]). «Хвост» фундаментального поглощения маскирует переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, который, как видно из спектров при комнатной температуре, центрирован при $E \approx 1.35$ эВ.

Спектр поглощения в области мультиплетной полосы манганита $ErMnO_3$ имеет сильную анизотропию, а так же сильную зависимость от температуры манганита. Разница между коэффициентом поглощения, измеренным при $T=80$ К и $T=295$ К, максимальна вблизи полос поглощения при $E \approx 0.83$ эВ и при $E \approx 1.35$ эВ (т.е. полосы при этих энергиях являются «горячими»), что указывает на увеличение заселенности возбужденных штарковских уровней $^4I_{13/2}$ и $^4I_{11/2}$ при повышении температуры.

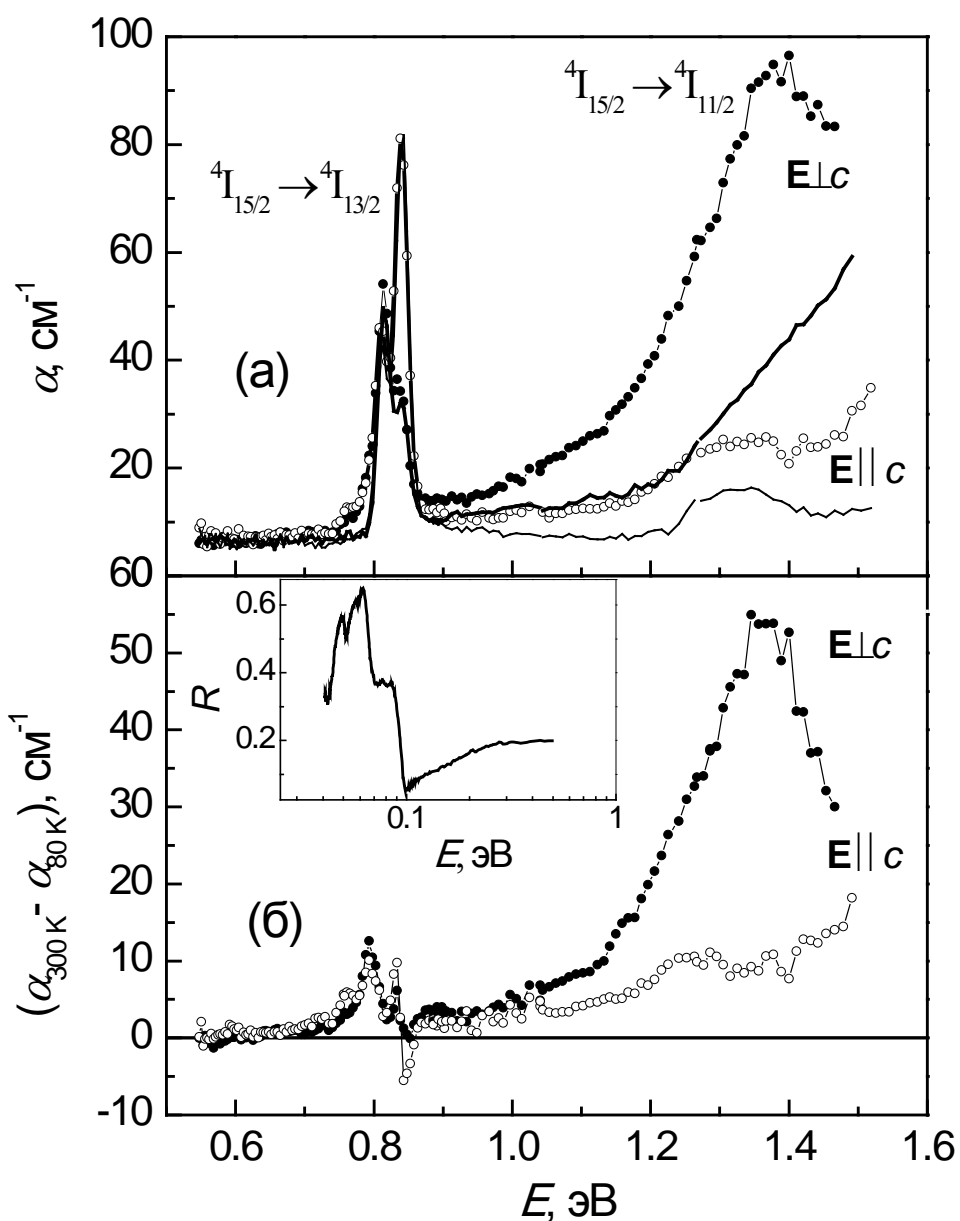


Рисунок 2.9. (а) Спектры поглощения монокристалла ErMnO_3 , измеренные при $T=300$ К (символы) и при $T=80$ К (линии) в линейно-поляризованном свете с $E \perp c$ (темные символы и толстые линии) и с $E \parallel c$ (светлые символы и тонкие линии). (б) Разность спектров поглощения, измеренных при $T=80$ К и 300 К. На вставке - спектр отражения монокристалла ErMnO_3 , измеренного от плоскости, перпендикулярной оси c .

На рисунке 2.10 показаны спектры поглощения монокристалла HoMnO_3 . Гексагональный манганит HoMnO_3 проявляет ферроэлектрический порядок ниже $T_C = 875$ К, антиферромагнитный порядок - ниже $T_N = 75$ К и магнитное упорядочение ионов Ho^{3+} ниже 4.6 К [97].

Ион Ho^{3+} имеет конфигурацию $4f^{10}$. Низкоэнергетические линии поглощения, соответствующие переходам ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$ и ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$, наблюдались в феррит-гранате $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ [98], в гранате $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с ионами Ho^{3+} [99] вблизи $E=0.62$ эВ и 1.1 эВ, соответственно. В этом же диапазоне наблюдалась когерентная эмиссия из 5I_6 и 5I_7 уровней в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ [99, 100]. В феррите-гранате $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на этих переходах обнаружен эффект Фарадея на редкоземельной подрешетке, который имел различный знак при $T=77$ К и 300 К [101]. При исследовании монокристаллической пластинки HoMnO_3 толщиной 0.6 мм в работе [92] была обнаружена анизотропия оптического поглощения в области указанных переходов. На рисунке 2.10а приводятся спектры поглощения, полученные на более тонкой ($d=0.25$ мм), чем в [92], пластинке с улучшенным разрешением спектров. Полоса в области 0.57 - 0.69 эВ, соответствующая переходу ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$ из основного мультиплета на штарковские уровни возбужденного мультиплета, имеет вид трех узких полос при комнатной температуре, и дублета при $T=80$ К.

На рисунке 2.10б показана разность спектров поглощения при температурах 300 и 80 К для поляризаций $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ и $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$. Видно, что в области мультиплетных переходов ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$ наиболее интенсивная «горячая» полоса наблюдается для поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ при энергии $E=0.595\pm 0.002$ эВ (4798 cm^{-1}). Для поляризации $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ «горячая» полоса имеет место при $E=0.611\pm 0.002$ эВ (4736 cm^{-1}).

В области переходов ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ также наблюдается «горячая» полоса. Для поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ она центрирована при энергии $E=1.019$ эВ (8215 cm^{-1}) и расположена на фоне роста поглощения, связанного с краем фундаментального поглощения. Небольшой максимум разностного поглощения при 0.63 эВ и отрицательные экстремумы в области дублета при ~ 0.65 эВ связаны с «синим» сдвигом дублета при охлаждении.

На рисунке 2.11 показаны спектры поглощения монокристалла TmMnO_3 . Гексагональный манганит TmMnO_3 является ферроэлектриком при температурах ниже $T_C=541$ К и антиферромагнетиком ниже $T_N=86$ К.

Ион Tm^{3+} имеет конфигурацию $4f^{12}$. Полосы поглощения, соответствующие переходам из основного мультиплета 3H_6 на штарковские уровни возбужденных мультиплетов 3F_4 и 3H_5 , наблюдаются при энергиях $E\approx 0.74$ эВ и 1.01 эВ. Энергии «центров тяжести» этих мультиплетов практически такие же, как в случае граната $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [98] и различных материалов,

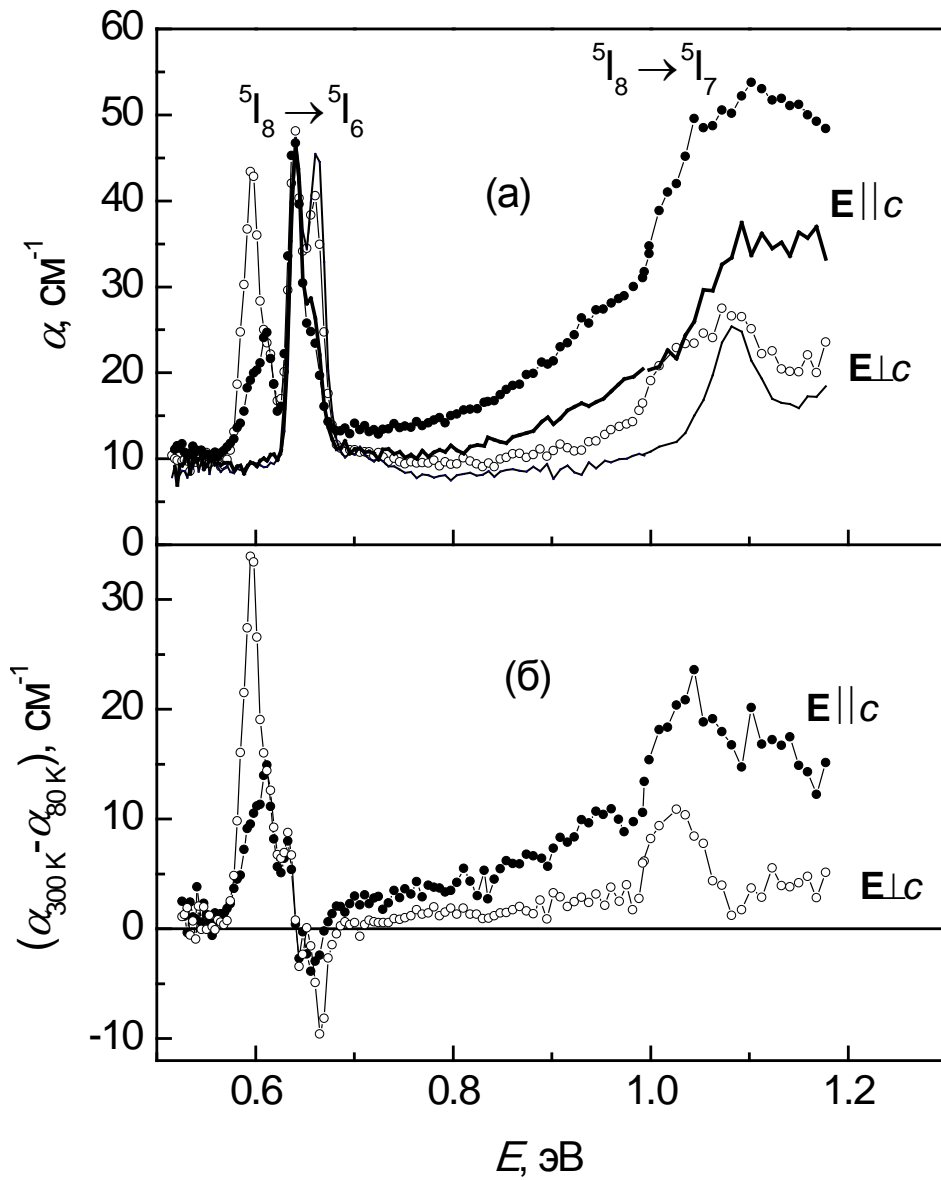


Рисунок 2.10. (а) Спектры поглощения монокристалла HoMnO_3 , измеренные при $T=300\text{ K}$ (символы) и при $T=80\text{ K}$ (линии) в линейно-поляризованном свете с $E \perp c$ (темные символы и толстые линии) и с $E \parallel c$ (светлые символы и тонкие линии). (б) Разность спектров поглощения, измеренных при $T=80\text{ K}$ и 300 K .

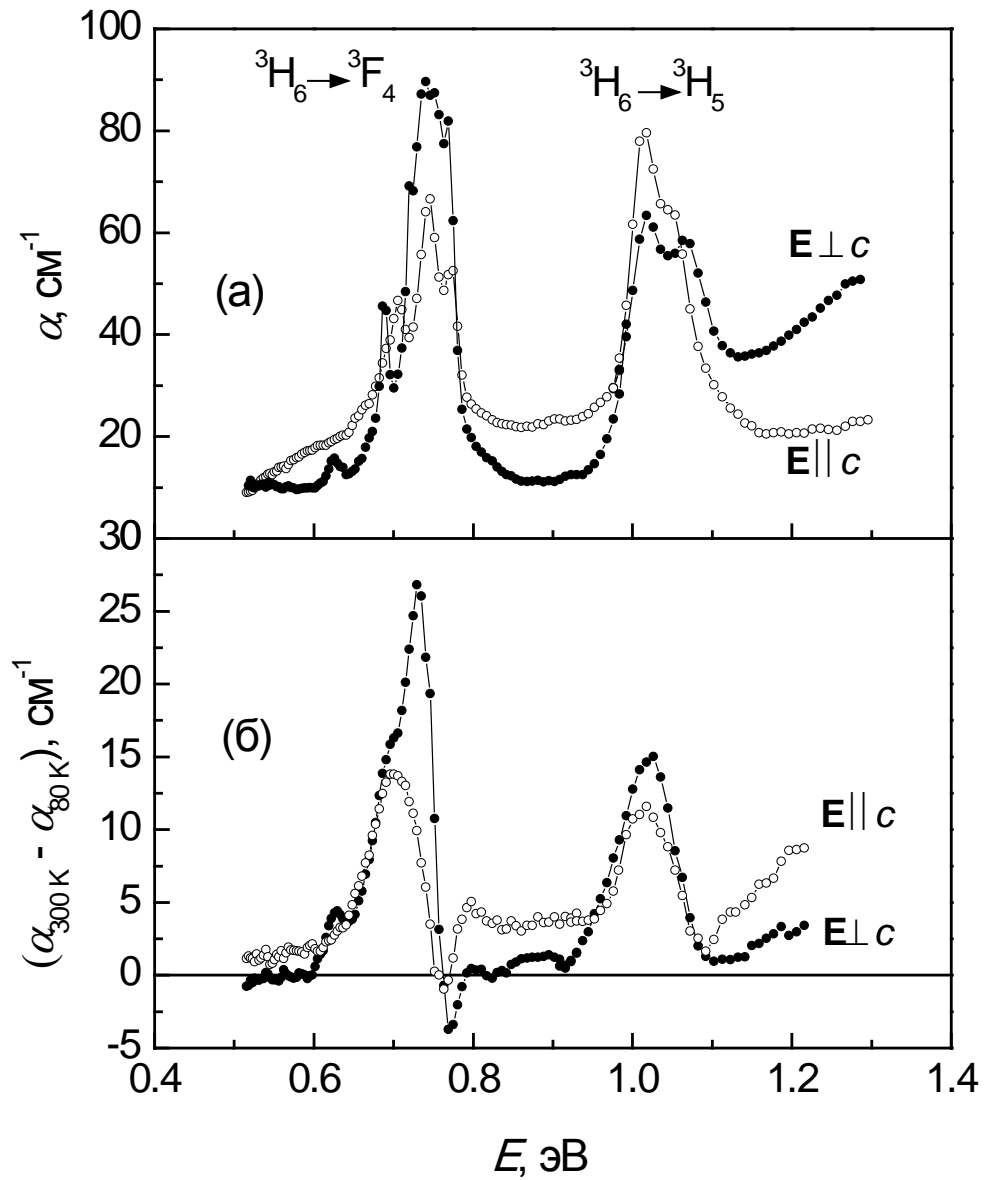


Рисунок 2.11. (а) Спектры поглощения монокристалла TmMnO_3 , измеренные при $T=300$ К в линейно-поляризованном свете с $\mathbf{E} \perp c$ (темные символы) и с $\mathbf{E} \parallel c$ (светлые символы). (б) Разность спектров поглощения, измеренных при $T=80$ К и 300 К.

легированных ионами Tm^{3+} (см. [102] и ссылки в ней). Однако интенсивности и энергии f-f переходов, формирующих особенности при ~ 0.74 эВ и ~ 1.01 эВ, различны и определяются локальной симметрией окружения иона Tm^{3+} . Интенсивности обеих особенностей выше в поляризации $\mathbf{E} \perp c$. Полоса при $E=0.625$ эВ наблюдается только при направлении вектора поляризации света перпендикулярно гексагональной оси c .

При охлаждении до $T=80$ К происходит уменьшение коэффициента поглощения на низкоэнергетических крыльях особенностей, центрированных при ~ 0.74 эВ и ~ 1.01 эВ, что связано с изменением заселенности начального штарковского уровня. Как показывает разность коэффициентов поглощения (рисунок 2.11б), «горячие» полосы имеют место при $E=0.63, 0.71, 0.73$ и 1.02 эВ для поляризации $\mathbf{E} \perp c$ и при $E=0.71$ и 1.02 эВ для поляризации $\mathbf{E} \parallel c$. Коэффициент поглощения при энергии $E \approx 0.7$ эВ ($\mathbf{E} \perp c$) при охлаждении от 300 до 80 К увеличивается в 2 раза.

На рисунке 2.12 показаны спектры поглощения $YbMnO_3$. Гексагональный манганит $YbMnO_3$ является ферроэлектриком ниже $T=983$ К и антиферромагнетиком ниже $T=87$ К [94]. Ион Yb^{3+} имеет конфигурацию $4f^{13}$, которая в результате спин-орбитального расщепления дает два уровня ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$. Как было показано в [91], острые линии для ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ перехода иона Yb^{3+} в $YbMnO_3$ расположены около 10000 см^{-1} (1.24 эВ). Эти уровни расщепляются в кристаллическом поле с симметрией меньшей, чем кубическая симметрия, на 4 и 3 крамерсова дублета, соответственно, а ниже $T_N \approx 75$ К молекулярное поле расщепляет крамерсовы дублеты. Расщепление составляет $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ для возбужденного ${}^2F_{5/2}$ уровня и зависит от ориентации магнитного поля. Спектры поглощения не показывают «горячей» полосы.

Наши данные по спектрам поглощения $YbMnO_3$ (рисунок 2.12) показывают рост поглощения с ростом энергии выше $E=1.0$ эВ, по-видимому, обусловленный началом перехода ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Величина коэффициента поглощения вблизи этого перехода выше для поляризации света $\mathbf{E} \perp c$.

2.2. Дырко-легированные манганиты. Неоднородное зарядовое состояние ниже T_C

Перейдем к рассмотрению свойств дырко-легированных манганитов на основе $LaMnO_3$ с недостатком ионов La^{3+} и с замещением ионов La^{3+} двухвалентными ионами Sr, Ca, Ba. Как отмечалось выше, дефицит по лантану или неизоэлектронное легирование приводит к появлению ионов Mn^{4+} и возможности переноса носителя заряда между соседними ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , имеющими ферромагнитно-упорядоченные спины, через ион кислорода, который называется

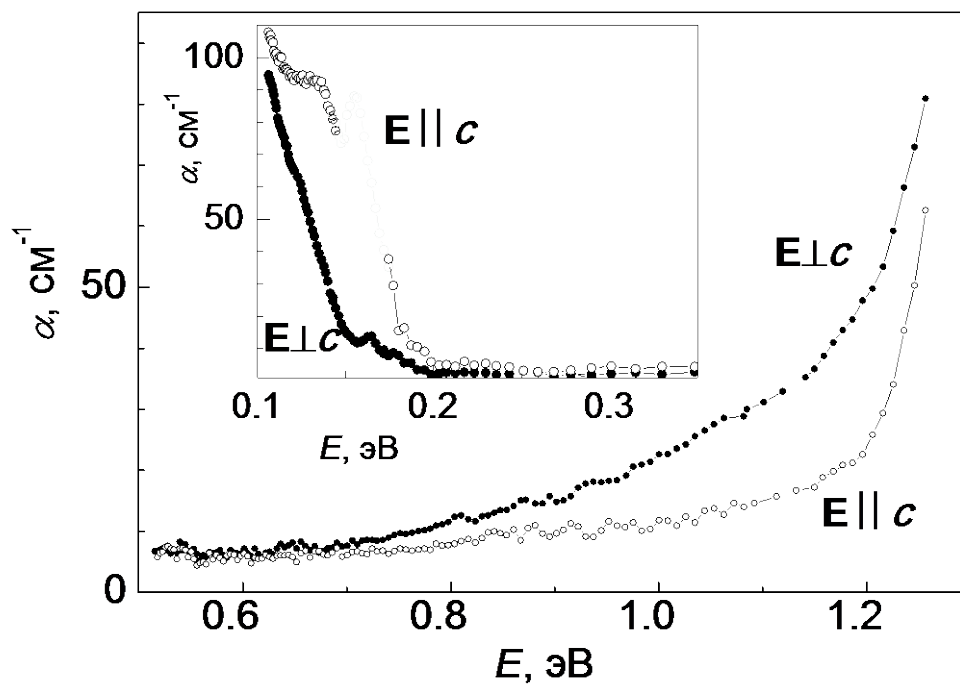


Рисунок 2.12. Спектры поглощения монокристалла YbMnO_3 , измеренные при $T=300\text{ K}$ в линейно-поляризованном свете с $E \perp c$ (темные символы) и с $E \parallel c$ (светлые символы). На вставке показаны спектры поглощения в средней ИК области.

двойным обменом [10]. В результате происходит появление ферромагнитного вклада в намагниченность и уменьшение сопротивления. При этом при слабом уровне легирования $x < 0.15$ наблюдается только уменьшение электросопротивления во всем температурном интервале (см, например, рисунок 2.13, на котором показаны зависимости $\rho(T)$ монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [54]). В то же время магнитные данные указывают на появление существенного ферромагнитного вклада: уже при замещении 7% ионов La ионами Sr величина намагниченности при $T=2$ К достигает $55 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$, что составляет примерно половину от максимально возможной намагниченности [103]. Проводимость металлического типа ниже температуры магнитного фазового перехода появляется лишь при $x > 0.15$ (рисунок 2.13).

В качестве одного из объяснений особенностей физических свойств дырочно-легированных манганитов, в частности перехода металл-изолятор и эффекта колоссального магнитосопротивления, предполагалось существование состояния разделения фаз, при котором внутри антиферромагнитной изолирующей матрицы имеются ферромагнитные металлические области [3]. Доказательства существования неоднородного магнитного состояния в слаболегированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ были получены еще в конце 90-х годов прошлого века [12, 13], однако вопрос о неоднородном зарядовом состоянии и его связи с разделением фаз в магнитной подсистеме не был подробно изучен. Поэтому, прежде всего, необходимо было выяснить, действительно ли зарядовое разделение фаз имеет место в дырочно-легированных манганитах, определить, как оно зависит от уровня легирования и сделать количественные оценки относительного объема металлической фазы.

Нами было проведено исследование спектров поглощения в среднем ИК диапазоне (в «окне прозрачности») и сопоставление с данными электросопротивления дырочно-легированных манганитов на основе LaMnO_3 с замещением ионов La ионами Sr, Ca и манганитов со специально созданным дефицитом по лантану.

2.2.1. Поликристаллы дырочно-легированных манганитов. Метод обнаружения неоднородного зарядового состояния.

Первое доказательство существования неоднородного зарядового состояния было получено при изучении спектров оптической плотности поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x \leq 0.4$ [104] и La_xMnO_3 с $0.7 \leq x \leq 1.0$ [105] и температурных зависимостей пропускания света, измеренных в среднем ИК диапазоне в области между фононным поглощением и краем фундаментального поглощения, где преимущественно проявляется взаимодействие света с носителями заряда.

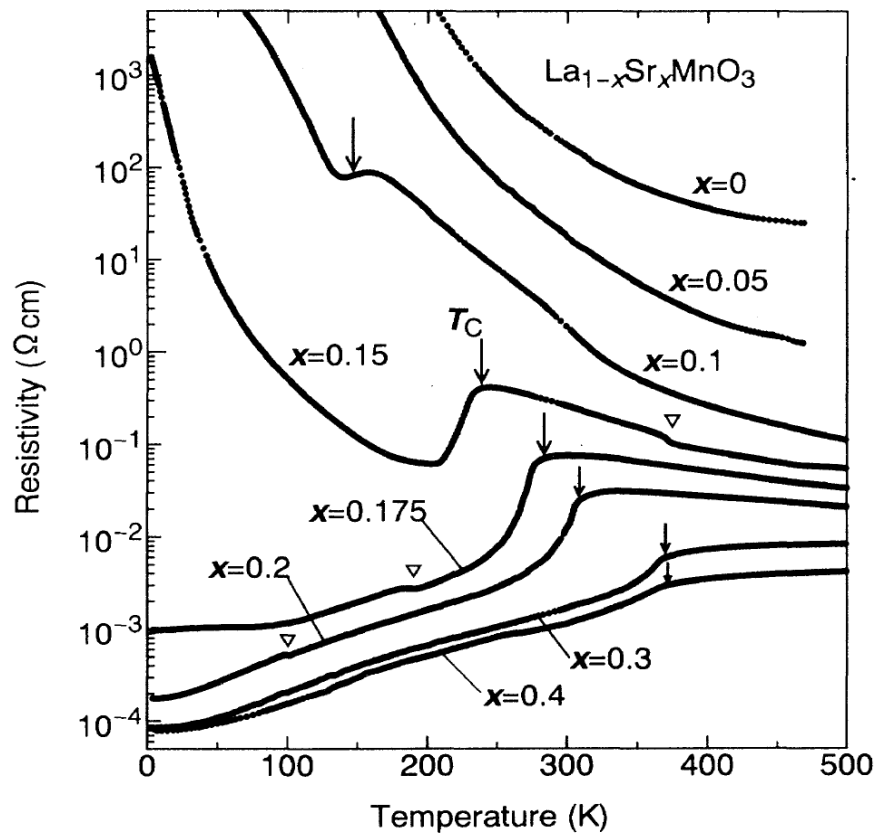


Рисунок 2.13. Температурные зависимости электросопротивления монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Стрелками указаны температуры Кюри, треугольниками – структурные переходы [54].

Подход, предложенный при изучении поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и La_xMnO_3 в пионерских работах [104, 105], был подробно изложен в кандидатской диссертации автора настоящей работы [106], поэтому в настоящем параграфе мы остановимся лишь на представлении основной идеи метода обнаружения неоднородного зарядового состояния, а подробно он будет изложен в следующем параграфе при рассмотрении монокристаллов дырочно-легированных манганитов, где он развит до численных расчетов.

На рисунке 2.14а показаны температурные зависимости сопротивления манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x \leq 0.4$. Видно, что температурная зависимость сопротивления $\rho(T)$ манганитов $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ имеет полупроводниковый характер в исследованном температурном интервале, а для остальных манганитов (с $x=0.2$ и 0.3) наблюдается смена полупроводникового характера $\rho(T)$ ($d\rho/dT < 0$) на металлический ($d\rho/dT > 0$) при охлаждении ниже температур Кюри, которые указаны на рисунке стрелками. При этом при измерении спектров оптической плотности при $T=295$ К и 80 К и температурных зависимостей пропускания света в области между фоновым и фундаментальным поглощением обнаружено, что охлаждение манганита приводит к увеличению поглощения в измеренном спектральном интервале для всех исследованных дырочно-легированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, причем это увеличение сильнее в области малых энергий.

Чтобы более подробно изучить температурное поведение спектров поглощения данных манганитов, были измерены температурные зависимости пропускания $t(T)$ при энергии $E=0.09$ эВ ($\lambda=14$ мкм). Данная энергия соответствует минимуму перед фоновыми полосами в спектрах отражения, поэтому изменение колебаний кристаллической решетки с температурой не будут давать вклад в коэффициент отражения или поглощения (пропускания), измеренные при данной энергии. Зависимости $t(T)$ имеют немонотонный характер (рисунок 2.14б): сильное уменьшение пропускания при охлаждении начинается вблизи температуры Кюри (указаны на рисунке стрелками).

Обычно такое поведение (уменьшение пропускания света и рост поглощения при охлаждении, который тем сильнее, чем меньше энергия) характерно для материалов с делокализованными носителями заряда. Однако, для манганитов $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ наблюдается полупроводниковый характер сопротивления. При высоком сопротивлении, которое наблюдается при $T=80$ К, невозможно объяснить появление «свободных носителей» в оптических спектрах, предполагая зарядовую однородность. Значит, наблюдаемый рост поглощения делокализованными носителями происходит в отдельных областях с проводимостью металлического типа. В температурных зависимостях электросопротивления «металлические» области не проявляются из-за того, что они изолированы друг от друга полупроводниковой матрицей. Поскольку «металлические» области

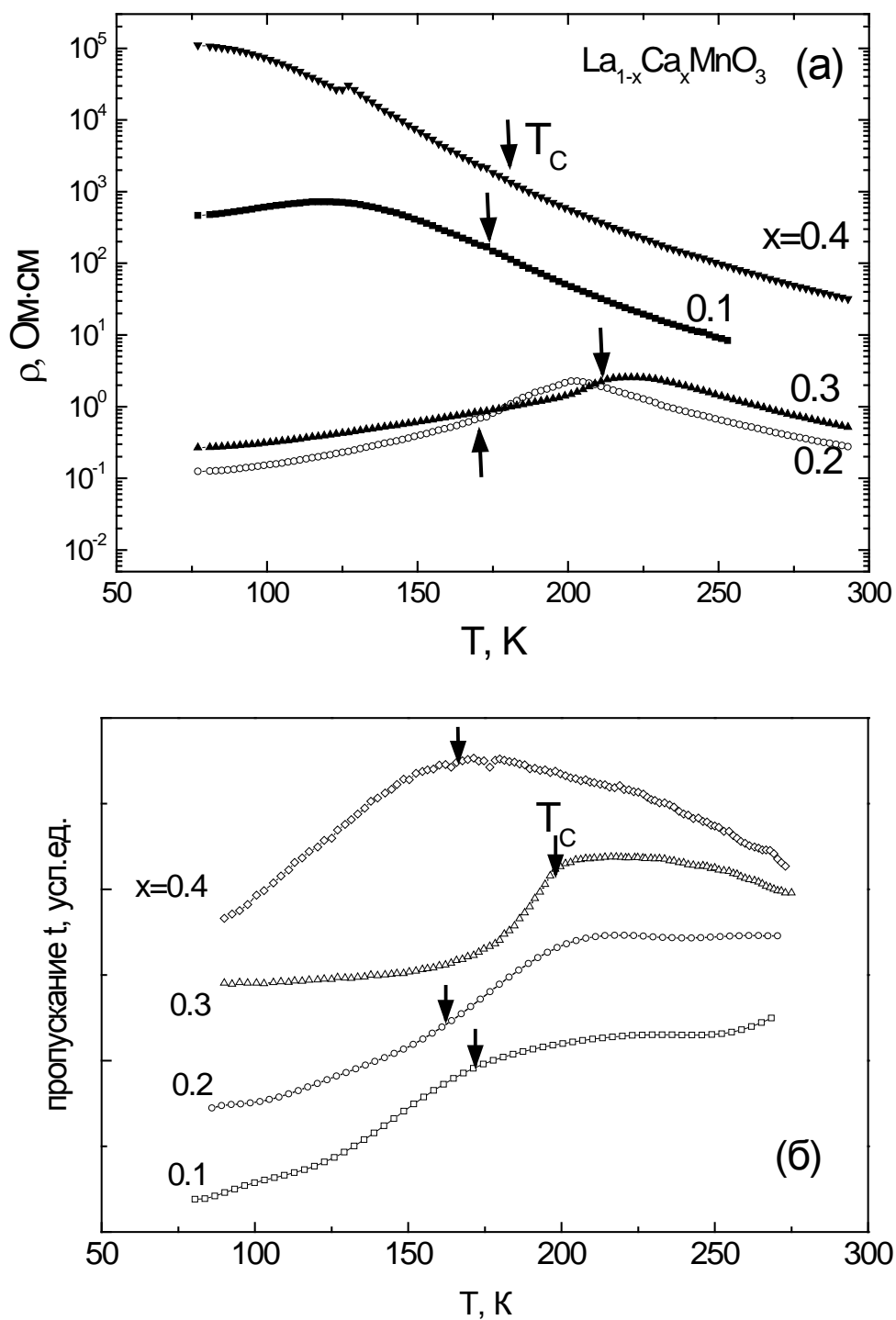


Рисунок 2.14. Температурные зависимости электросопротивления (а) и пропускания света при $E=0.09$ эВ (б) поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x \leq 0.4$. Стрелками указаны температуры Кюри.

появляются вблизи T_C , они связаны с появлением ферромагнитного упорядочения в манганитах.

2.2.2. Монокристаллы легированных манганитов. Расчет относительного объема «металлической» фазы

Представленные выше результаты позволяли сделать лишь качественный вывод о существовании неоднородного зарядового состояния в манганитах. Для получения количественных оценок для «металлических» областей требовались дополнительные исследования.

Нами были изучены монокристаллы легированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x(\text{Sr})=0.07, 0.1$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x(\text{Ca})=0.08$ и $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ [76, 107, 108] с целью оценить относительный объем «металлической» фазы, существующей в полупроводниковой матрице, и сравнить с данными для магнитного состояния.

Исследуемые монокристаллы являются полупроводниками во всем температурном интервале (рисунок 2.15). Положительная производная сопротивления $d\rho/dT > 0$ вблизи температуры Кюри для манганита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ может быть следствием развития критических флуктуаций в области магнитного фазового перехода. Для $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ кривая $\rho(T)$ имеет сложный немонотонный вид в диапазоне температур 130-260 К и резкий рост ниже температуры структурного перехода ($T_S=127$ К). Наблюдаемый немонотонный характер электросопротивления для данного образца воспроизводится при многократных измерениях.

По данным магнитных измерений манганиты $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x(\text{Sr})=0.07, 0.10$ при низких температурах являются ферромагнетиками. На рисунке 2.16 показаны температурные зависимости намагниченности легированных манганитов $M(T)$, измеренные в поле $H=50$ кЭ, и кривые намагничивания $M(H)$, измеренные при $T=4$ К.

Температурная и полевая зависимость намагниченности манганита $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ имеют вид, характерный для антиферромагнетика с небольшим ферромагнитным вкладом: 1) в зависимости $M(T)$ на фоне слабого роста намагниченности имеется небольшой пик при $T_N=131$ К, 2) при $T=2$ К намагниченность достигает значения 10.4 Гс·см³/г, 3) кривая намагничивания $M(H)$ имеет линейный характер в широком интервале магнитных полей с остаточной намагниченностью $M_s=4.5$ Гс·см³/г. Кристаллы $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ имеют ферромагнитный характер температурных зависимостей намагниченности и при этом

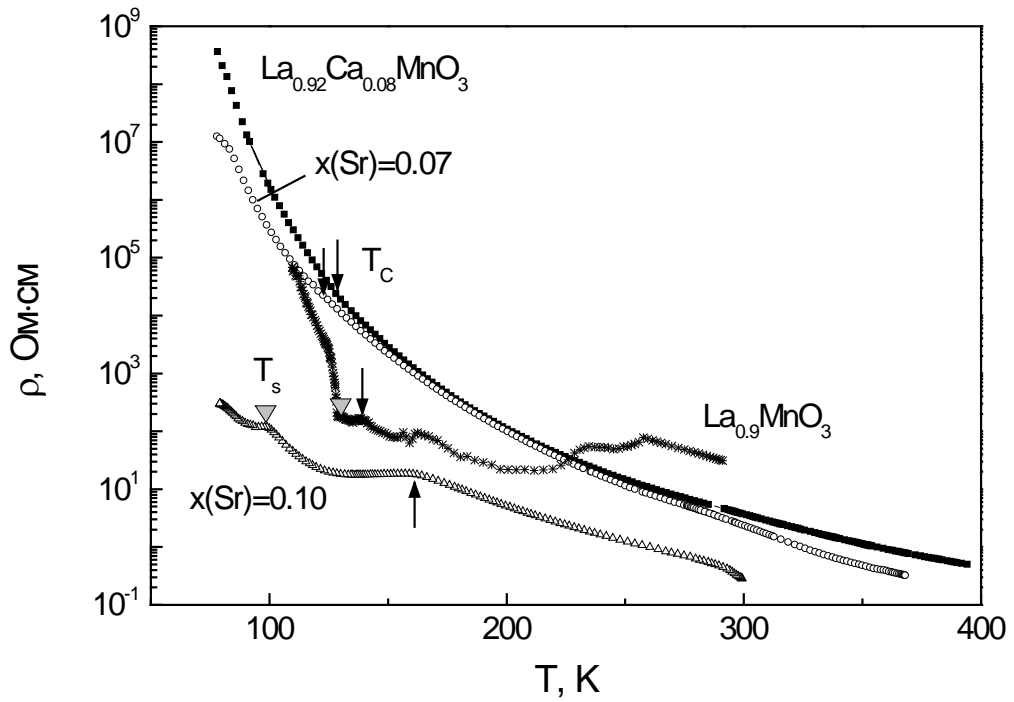


Рисунок 2.15. Температурные зависимости электросопротивления монокристаллов $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x=0.07$ и 0.10 . Стрелками указаны температуры Кюри, треугольником – температура структурного перехода.

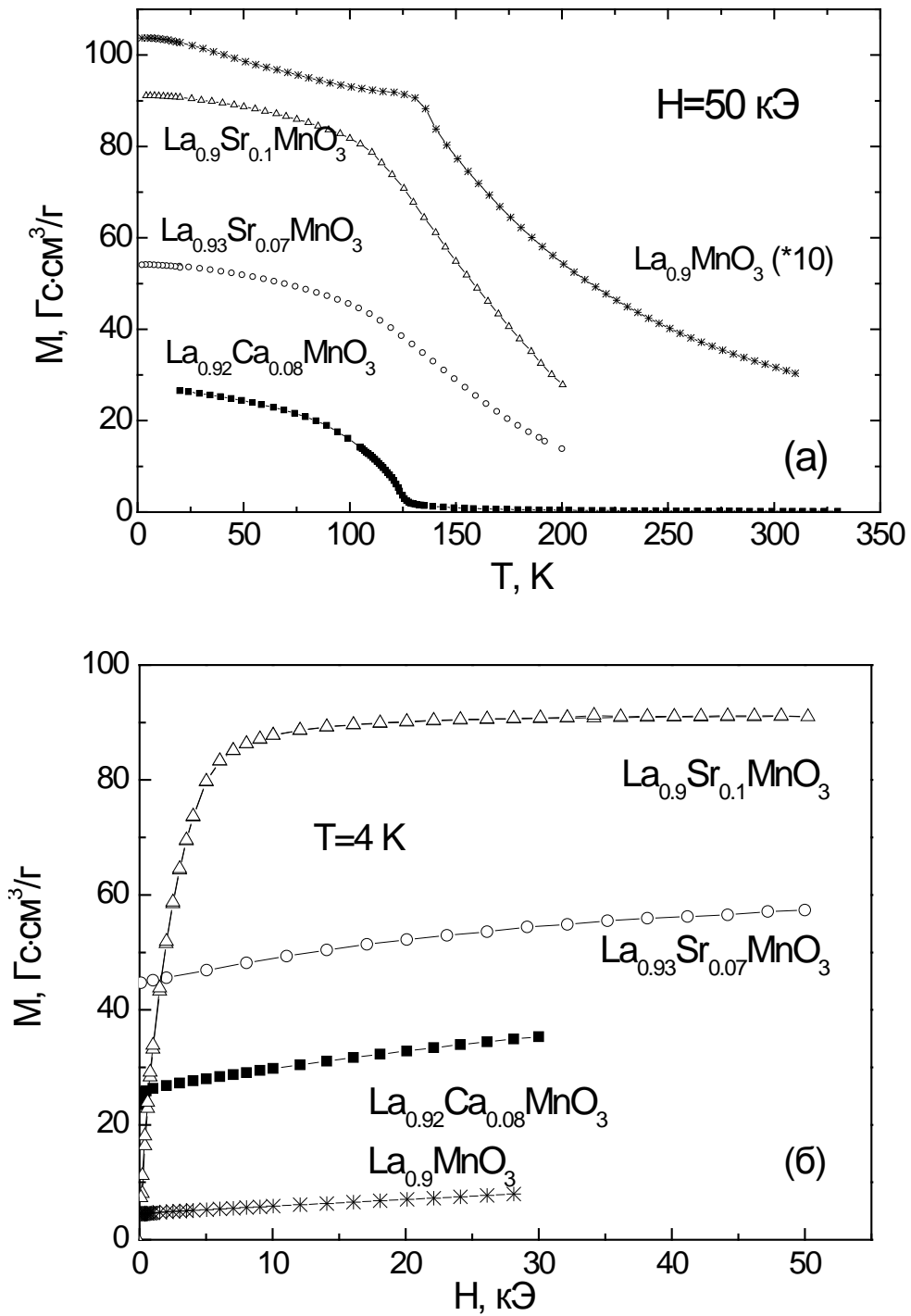


Рисунок 2.16. Температурные (а) и полевые (б) зависимости намагниченности монокристаллов $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. Для удобства восприятия величина намагниченности кристалла $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ в температурной зависимости $M(T)$ умножена на 10.

почти линейный вид кривых $M(H)$ без насыщения в магнитном поле до $H=50$ кЭ с величиной спонтанного магнитного момента $M_s=44.8$ и 24.8 Гс·см³/Г, соответственно.

Ферромагнитный вклад допускает неоднозначную трактовку. Одно из возможных объяснений – скос спинов в антиферромагнитной решетке А-типа. Другое – магнитная гетерогенность образца, т.е. существование ферромагнитных областей в антиферромагнитной матрице. Нейтронные исследования манганита $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ показали, что в нем реализуется неоднородное магнитное состояние в виде антиферромагнитной матрицы со скошенной структурой (угол скоса $\sim 10^\circ$) и «ферромагнитных» областей с большим углом скоса ($\sim 20^\circ$) диаметром ~ 17 Å [12]. Полевая зависимость намагниченности данного манганита имеет почти линейный вид с небольшой величиной спонтанной намагниченности (рисунок 2.16б), что согласуется с данными рассеяния нейтронов. Манганит $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ демонстрирует такой же характер кривой намагничивания (отсутствие насыщения до полей 50 кЭ), но с большими значениями спонтанного магнитного момента. Это указывает на то, что монокристалл $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ так же представляет собой смесь ферро- и антиферромагнитной фаз, но примерно равного объема.

Манганит $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ демонстрирует ферромагнитный характер зависимостей $M(T)$ и $M(H)$ с величиной намагниченности насыщения близкой к максимальной.

В таблице 2.1 приведены температуры Кюри рассмотренных монокристаллов манганитов, определенные по положению максимума восприимчивости $\chi_{ac}(T)$.

Перейдем к рассмотрению оптических свойств дырочно-легированных манганитов $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x(\text{Sr})=0.07, 0.10$) в средней ИК области. На рисунке 2.17 показаны спектры поглощения монокристаллов со стронцием и нестехиометрического манганита в спектральной области 0.1 – 0.6 эВ. Отметим, что спектры поглощения монокристалла $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ практически полностью совпадают со спектрами $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$, поэтому данные для $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ на рисунке не приводятся.

Так же как и в спектре поглощения нелегированного манганита LaMnO_3 , рассмотренного ранее (см. рисунок 2.6), в спектрах поглощения легированных манганитов наблюдается начало фононного поглощения в области низких энергий $E < 0.1$ эВ; при энергии 0.12-0.16 эВ наблюдается полоса поглощения со сложной структурой, интенсивность которой растет при замещении ионов лантана двухвалентными ионами Sr или Ca; при энергии $E > 0.2$ эВ наблюдается рост поглощения с энергией, связанный с краем первой фундаментальной полосы, соответствующей переходам с переносом заряда из занятых гибридных состояний $\text{O}(2p)\text{-Mn}(e_g^1)\uparrow$ в свободные $\text{Mn}(e_g^2)\uparrow$ состояния [109] или внутрицентровым p-d переходам с переносом заряда внутри кластера MnO_6^{9-} [79, 81]. Смещение высокоэнергетического края спектра поглощения в сторону меньших энергий с увеличением уровня легирования является

Таблица 2.1. Значения температур Кюри T_C монокристаллов манганитов $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x(\text{Sr})=0.07, 0.10$

состав	$\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$
T_C , К	140	123	122	159

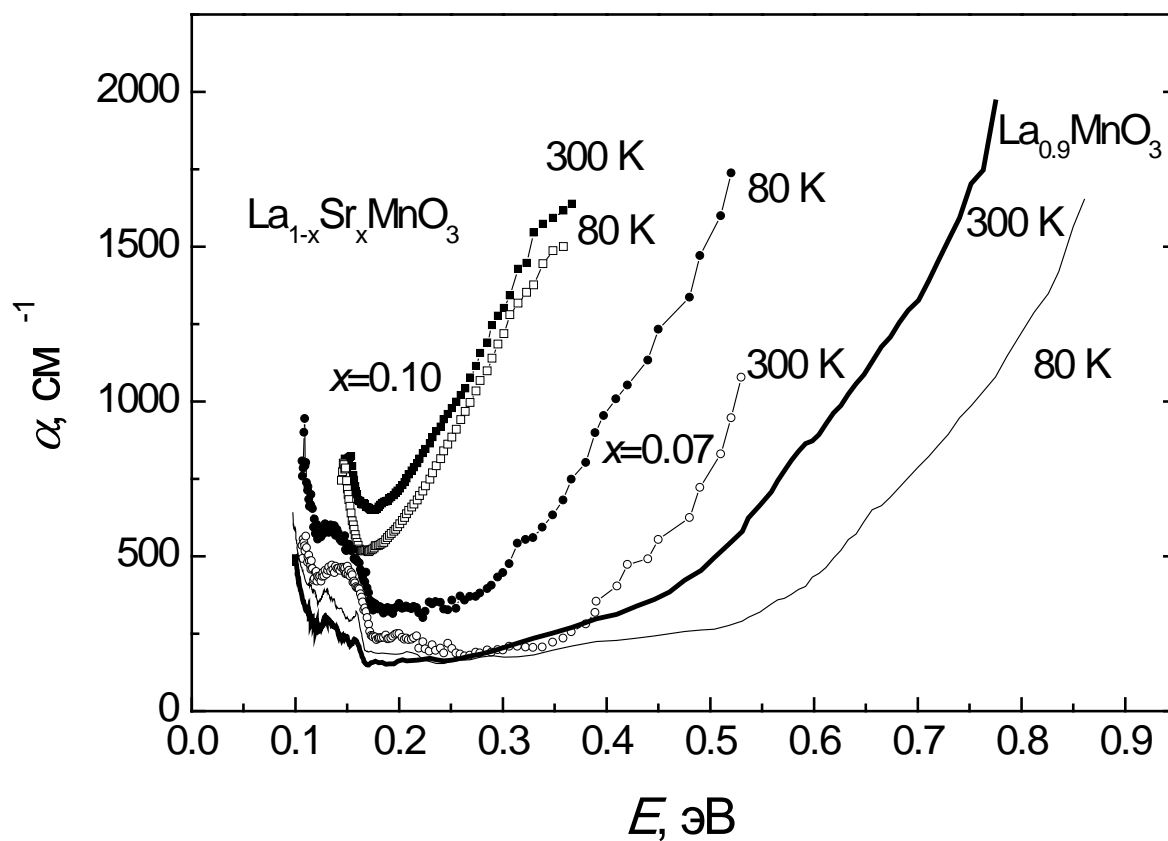


Рисунок 2.17. Спектры поглощения монокристаллов $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x=0.07$ и 0.1 при $T=300$ К и 80 К.

следствием смещения полосы поглощения при $E \approx 1.9$ эВ в сторону меньших энергий [63, 109]. Другой причиной смещения края поглощения в области 0.3 – 0.5 эВ может быть наличие полосы поглощения в области $E \approx 0.3-0.4$ эВ, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации двухвалентных ионов замещения (данная полоса явно не видна в спектре, но обнаруживается при измерениях коэффициента поглощения при различных температурах (рисунок 2.18б)). Полоса поглощения при $E \approx 0.3-0.4$ эВ в рамках модели фазы полярных центров [78, 81, 82] связывается с внутрицентровыми переходами внутри электронных кластеров MnO_6^{10-} , возникающих одновременно с дырочными кластерами MnO_6^{8-} в результате реакции диспропорционирования. Эта полоса поглощения хорошо проявлялась в спектрах поглощения монокристаллов манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$, в которых легирование ионами Ce приводило к появлению дополнительных электронов, которые компенсировали дырки, возникающие в результате нестехиометрии по подрешетке лантана [76].

Обратим внимание на изменение спектров поглощения исследованных монокристаллов манганитов при понижении температуры. Охлаждение манганита $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ приводит к уменьшению поглощения в области энергий $E > 0.2$ эВ и к увеличению поглощения при низких энергиях (рисунок 2.17). Для кристалла $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ наблюдается рост поглощения во всем «окне прозрачности», а для кристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ – поглощение уменьшается, при этом кривые $\alpha(E)$ при $T=295$ К и 80 К очень близки (рисунок 2.17). Однако подробные измерения спектров поглощения монокристаллов при различных температурах выше и ниже T_C свидетельствуют о том, что изменение $\alpha(E)$ с температурой носит немонотонный характер (рисунок 2.18а для монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$).

Наиболее наглядно немонотонный характер изменения коэффициента поглощения при охлаждении виден из температурных зависимостей пропускания, измеренных при энергии вблизи начала фононного спектра $E=0.14$ эВ (рисунок 2.19). В спектральном интервале от $E=0.1$ эВ до $E=0.35$ эВ зависимости $t(T)$ имеют одинаковый вид. Как видно из зависимостей $t(T)$ для всех легированных манганитов, при охлаждении пропускание сначала растет, а затем уменьшается (поглощение сначала уменьшается, а затем растет). Температуры, при которых происходит смена характера кривой $t(T)$, соответствуют температурам Кюри манганитов. Уменьшение коэффициента поглощения при охлаждении типично для полупроводников, а рост поглощения – для материалов с металлической проводимостью. При этом температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ исследуемых монокристаллов манганитов имеют полупроводниковый характер во всем температурном интервале (рисунок 2.15). Наблюдаемое немонотонное изменение поглощения (пропускания света) при охлаждении объясняется неоднородным зарядовым состоянием, т.е. существованием «металлических» областей в

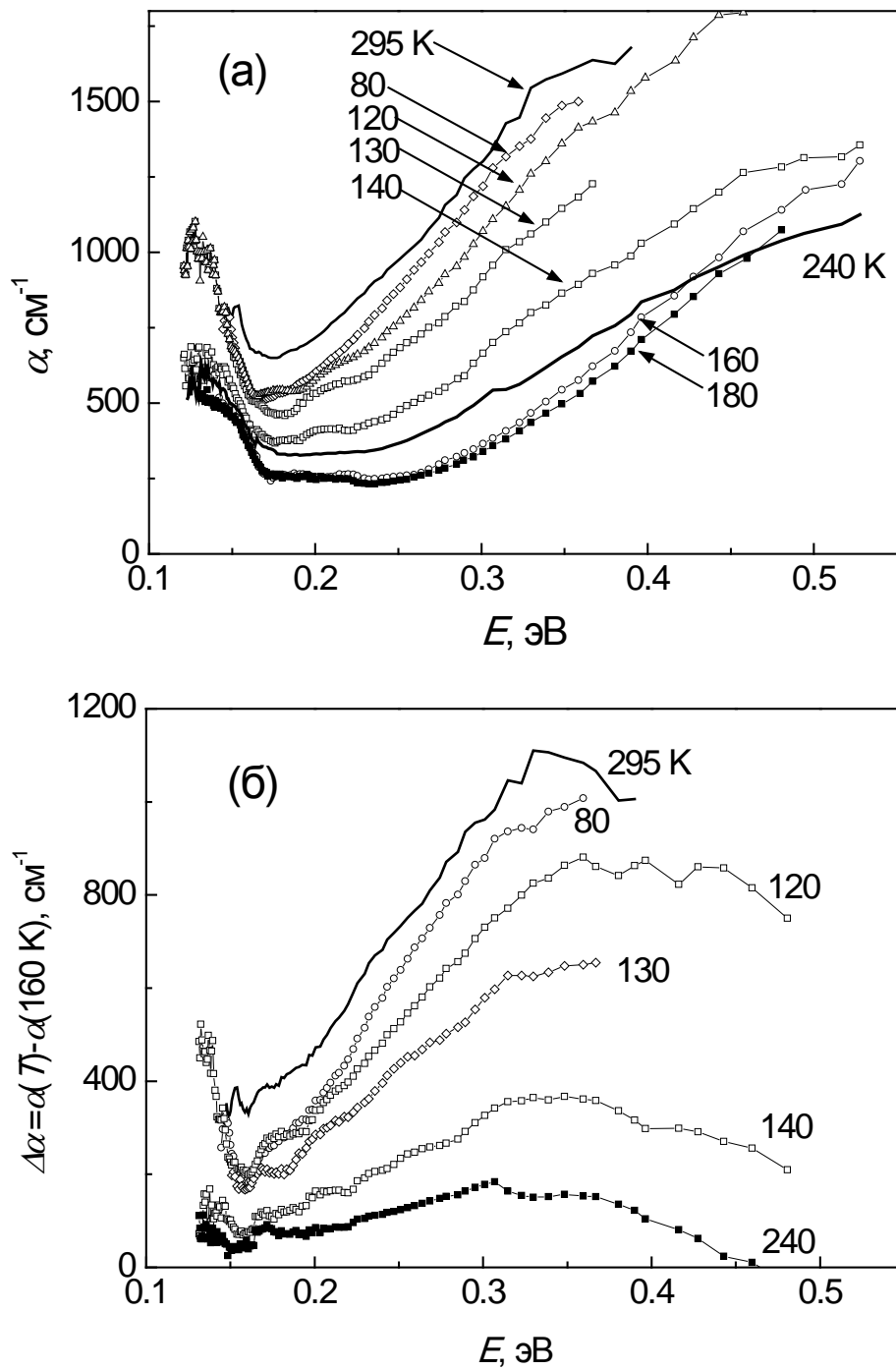


Рисунок 2.18. (а) Спектры поглощения монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, измеренные при различных температурах. (б) Разность спектров, измеренных при различных температурах, относительно спектра, измеренного при $T=160 \text{ K}$ (при $T \approx T_C$).

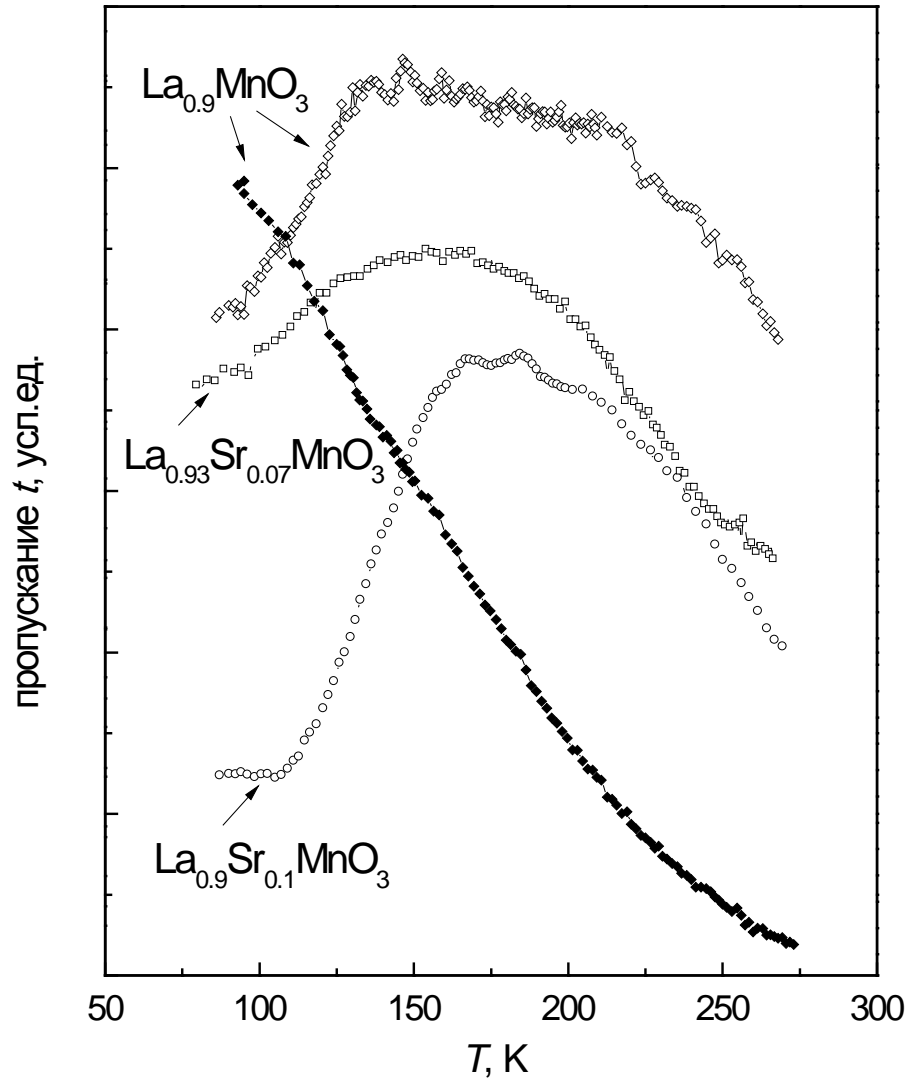


Рисунок 2.19. Температурные зависимости пропускания монокристаллов $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, измеренные при энергии $E=0.14$ эВ (светлые символы) и $E=0.8$ эВ (темные символы).

полупроводниковой матрице, которые отделены друг от друга и не дают вклад в проводимость материала в целом.

Отметим, что для монокристалла манганита $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ температурная зависимость пропускания $t(T)$, измеренная при энергии $E=0.8$ эВ, т.е. в области края фундаментального поглощения, не имеет «металлического» характера пропускания ниже T_C , т.к. вклад от делокализованных носителей заряда, существующих внутри «металлических» областей, в спектры поглощения в этой области энергий уже отсутствует.

Поскольку разделение фаз обнаруживается не только в поликристаллах дырочно-легированных манганитов, но и в монокристаллических образцах, это указывает на то, что неоднородное зарядовое состояние не является следствием поликристалличности образца и наличия межзеренных границ.

Для того, чтобы оценить относительный объем «металлической» фазы, которая существует в полупроводниковой матрице в слаболегированных манганитах, мы провели сопоставление температурных зависимостей коэффициента поглощения $\alpha(T)$ и проводимости на постоянном токе $\sigma_{dc}(T)=\rho^{-1}(T)$.

Известно, что коэффициент поглощения выражается через высокочастотную (оптическую) проводимость по следующей формуле:

$$\alpha(\omega, T) = \frac{4\pi\sigma(\omega, T)}{cn(\omega, T)}, \quad (2.8)$$

где $\sigma(\omega, T)$ – проводимость материала на частоте ω , $n(\omega, T)$ – показатель преломления, c – скорость света.

Как указано в [47], для большинства полупроводниковых кристаллов даже со значительным содержанием носителей заряда показатель преломления n можно определять из измерений коэффициента отражения в области энергий $E < E_g$. Напомним, что ширина запрещенной зоны составляет $E_g=0.3$ эВ при $T=295$ К. При энергиях $E < 0.1$ эВ в манганитах происходит взаимодействие света с колебаниями кристаллической решетки [64]. Поэтому для определения показателя преломления n из спектра отражения нелегированного LaMnO_3 (рисунок 2.5) мы использовали диапазон энергий от 0.1 до 0.3 эВ.

Из измерений пропускания кристалла коэффициент поглощения рассчитывается по формуле (1.3). В общем случае коэффициент отражения R , входящий в формулу (1.3) может меняться с температурой. Однако, судя по данным работы [18], в которой приводятся спектры отражения монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, измеренные при различных температурах, изменение отражения при изменении температуры от 10 до 150 К составляет примерно 9%, так что при выполнении нашего анализа мы приняли R постоянной величиной.

Рассчитанные по формуле (1.3) температурные зависимости поглощения $\alpha(T)$ для монокристаллов $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ в сопоставлении с электропроводностью на постоянном токе приведены на рисунке 2.20. Из рисунка видно, что в области выше температуры Кюри вид температурных зависимостей поглощения и статической проводимости $\sigma_{\text{dc}}(T)$ практически одинаков. В ферромагнитной области наблюдается различие в поведении $\alpha(T)$ и $\sigma_{\text{dc}}(T)$, связанное с существованием в диэлектрической матрице «металлических» областей. Аналогичная картина наблюдается и для монокристалла $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$.

Наблюдаемая на рисунке 2.20 хорошая корреляция кривых $\sigma_{\text{dc}}(T)$ и $\alpha(T)$ в довольно широкой температурной области выше T_C (от 150 до 300 К) позволяет предположить, что в диэлектрической матрице проводимость на постоянном токе и оптическая проводимость связаны между собой, т.е. коэффициент поглощения может быть выражен как функция от электропроводности. На рисунке 2.21 для примера представлен коэффициент поглощения в зависимости от электропроводности для манганита $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ для энергии $E=0.14$ эВ и 0.25 эВ (т.е. из спектрального интервала, где проявляется квазидрудевский вклад от делокализованных носителей заряда). Экспериментальные точки хорошо описываются степенной зависимостью

$$\alpha(T)=A+B\cdot[\sigma_{\text{dc}}(T)]^P, \quad (2.9)$$

где A , B и P – некоторые эмпирические коэффициенты, не зависящие от температуры, которые являются подгоночными параметрами.

Величина показателя степени P , определенная из подгонки для температурных зависимостей поглощения при разных энергиях, практически совпадает: например, для кристалла $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ $P=0.62\pm 0.01$ при $\hbar\omega=0.14$ эВ и $P=0.59\pm 0.01$ при $\hbar\omega=0.25$ эВ. Поскольку измерение сопротивления (проводимости) полупроводникового манганита с несвязанными друг с другом включениями «металлической» фазы, дает информацию только о полупроводниковой матрице, то, предполагая, что определенная эмпирически функция $\alpha(\sigma_{\text{dc}})$ выполняется и ниже температуры Кюри, мы можем рассчитать коэффициент поглощения, который определяется только основной полупроводниковой частью манганита. Тогда разница между измеренным экспериментально коэффициентом поглощения и коэффициентом поглощения, рассчитанным по формуле (2.9) из температурных зависимостей проводимости на постоянном токе, даст поглощение «металлическими» областями.

Относительный объем металлической фазы может быть определен по формуле

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha_M}, \quad (2.10)$$

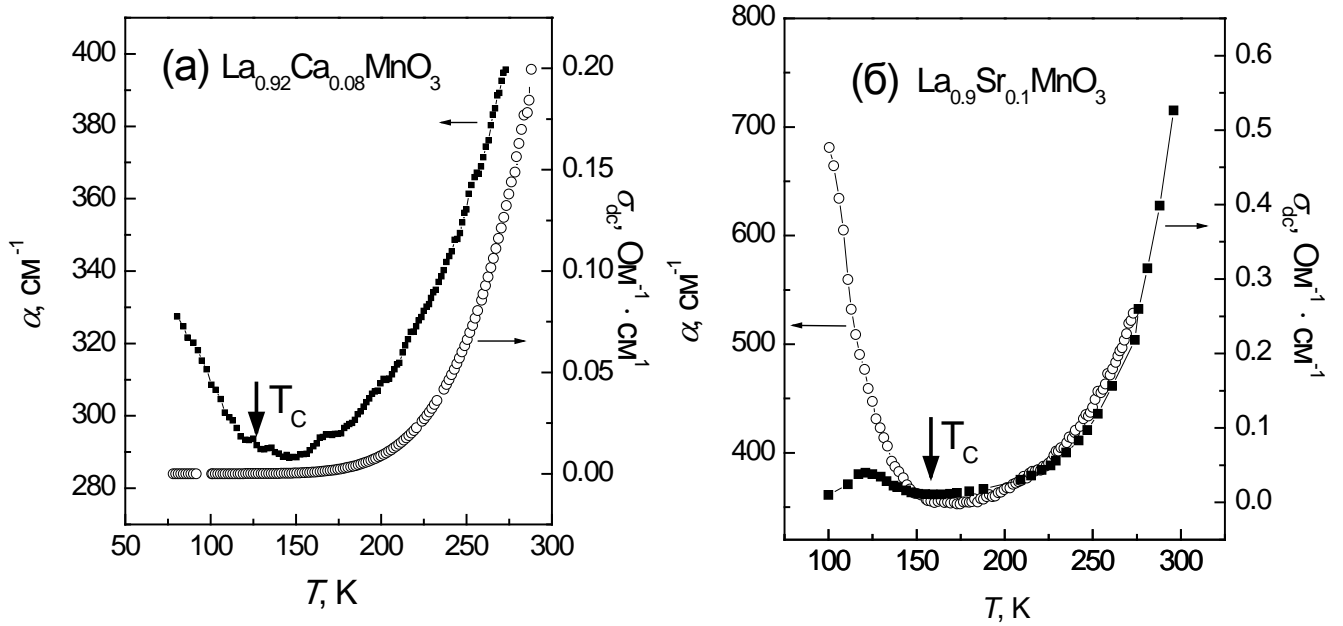


Рисунок 2.20 Температурные зависимости коэффициента поглощения, измеренного при энергии 0.14 эВ (левая ось), и проводимости на постоянном токе (правая ось) для монокристаллов $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (б).

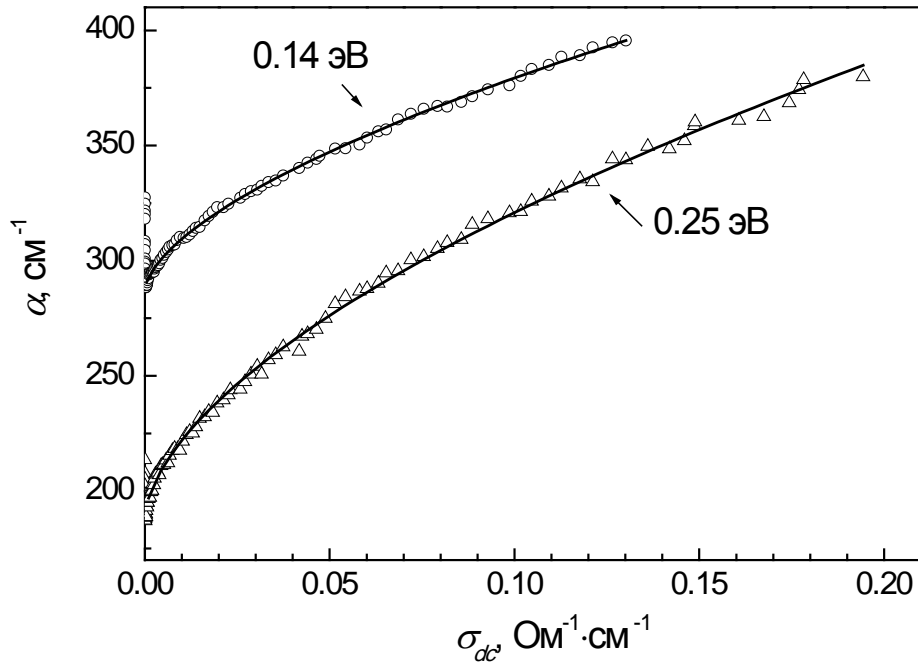


Рисунок 2.21. Коэффициент поглощения монокристалла $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$, измеренный при различных энергиях, как функция проводимости на постоянном токе в области температур $T > T_C$. Точки – экспериментальные данные, линии – подгонка по формуле (2.9)

где α_M – коэффициент поглощения металлической фазы. Для вычисления α_M нам необходимо знать оптическую проводимость металлической фазы $\sigma_M(\omega, T)$. К сожалению, точная величина $\sigma_M(\omega, T)$ не известна, Теоретическая оценка минимальной металлической проводимости в манганитах составляет $10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [7]. Эта величина согласуется с данными работ [75, 109, 110], согласно которым оптическая проводимость монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, обладающего наибольшей проводимостью в ряду легированных манганитов, в области энергий 0.1 – 0.3 эВ составляет $\sim 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Для кристалла $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ оптическая проводимость в данном спектральном интервале так же достигает $0.5\cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Таким образом, мы предполагаем, что оптическая проводимость металлической фазы составляет $10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

На рисунке 2.22 показаны рассчитанные значения относительного объема металлической фазы для монокристаллов $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ как функция температуры и концентрации двухвалентных ионов замещения. Видно, что металлическая фаза появляется вблизи температуры Кюри и ее объем увеличивается с охлаждением, а также с ростом уровня легирования, как это указывается многими авторами при рассмотрении «перколяционной природы» перехода металл-изолятор (см, например, обзоры [6, 9]).

Полученные результаты свидетельствуют, что в дырочных слаболегированных манганитах реализуется разделение фаз на полупроводниковую матрицу и отдельные области малого размера с металлической проводимостью.

Доля «металлической» фазы, как следует из результатов расчетов, составляет $\sim 0.2\%$ при $T=100 \text{ К}$ для манганита, содержащего 10% ионов стронция, который по магнитным данным является хорошим ферромагнетиком и имеет при этой температуре намагниченность $\sim 80 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Такое различие может иметь несколько объяснений. Во-первых, измерение намагниченности производится во внешнем магнитном поле, которое увеличивает объем ферромагнитных областей [111], тогда как оптические исследования, из которых был рассчитан относительный объем «металлической» фазы, проводились без магнитного поля. Во-вторых, в намагниченность дают вклад не только ферромагнитные области, но и матрица, которая, как было показано в работах [12, 13], имеет скошенную структуру. В-третьих, чувствительность различных методов может отличаться: одни методы «видят» только ядро «металлической» ферромагнитной области, а другие захватывают граничную область, которая имеет некоторый размер, поскольку смена магнитного состояния и проводимости происходит не скачком, а постепенно.

Хотя для слаболегированных манганитов объем металлической фазы мал, концентрационная зависимость, показанная на вставке к рисунку 2.22, позволяет предположить, что при концентрации перколяции $x_c=0.16$ относительный объем «металлической» фазы может достигнуть нескольких процентов.

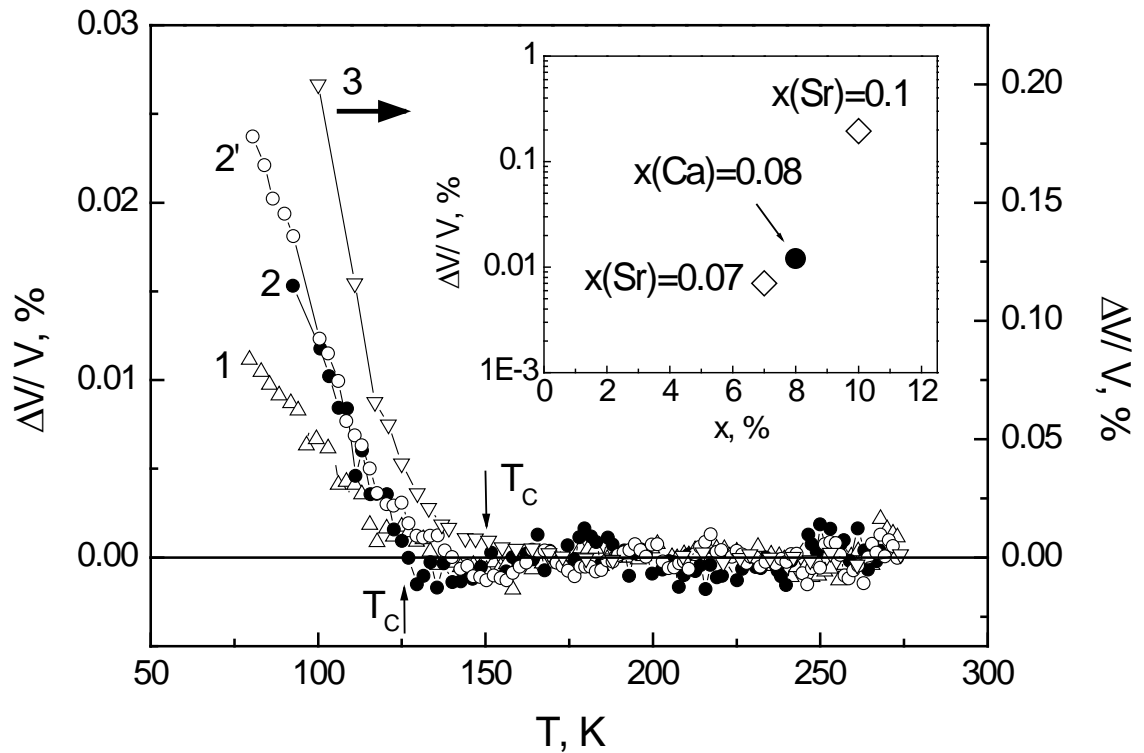


Рисунок 2.22. Температурные зависимости рассчитанного относительного объема металлической фазы в монокристаллах $La_{0.93}Sr_{0.07}MnO_3$ (1), $La_{0.92}Ca_{0.08}MnO_3$ (2, 2'), $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ (3, правая ось). Для манганита $La_{0.92}Ca_{0.08}MnO_3$ кривые 2 и 2' получены из температурных зависимостей, измеренных при $E=0.14$ эВ и 0.25 эВ, соответственно. На вставке показана концентрационная зависимость относительного объема металлической фазы при $T=100$ К.

2.3. Неоднородное зарядовое состояние в слоистых манганитах $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$

Рассмотренные выше манганиты имеют структуру перовскита. Однако эта структура может быть модифицирована в слоистую структуру путем внедрения слоя типа каменной соли $(La,Sr)_2O_2$ между каждыми n слоями MnO_6 , при этом возникает соединение с общей формулой $(La,Sr)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$. На рисунке 2.23 схематически показаны слоистые структуры для одно-, двухслойных соединений и, для сравнения, обычных манганитов с $n=\infty$, взятые из [112].

Отличительная особенность слоистых оксидных соединений на основе переходных металлов – чрезвычайно высокая анизотропия их электрических и оптических свойств [113]. Монокристаллы таких соединений могут иметь металлическую проводимость в параллельной слоям плоскости ab , но быть диэлектриками в перпендикулярном этим слоям направлении c . На рисунке 2.24 для примера показаны температурные зависимости электросопротивления монокристаллов двухслойных манганитов $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ с $x=0.3$ [113] и с $x=0.4$ [112]. Причиной двумерного характера носителей тока являются сильные электрон-решеточные и магнитные взаимодействия в пределах каждого слоя. Для перескока электрона со слоя на слой нужно преодолеть значительный энергетический барьер, что на эксперименте часто проявляется как наличие «псевдощели» в спектре возбуждений.

В слоистых манганитах $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$, так же как и в трехмерных (с $n=\infty$), наблюдается переход металл-изолятор для составов с $0.3 \leq x \leq 0.4$ вблизи температуры Кюри ($T_C=90$ К для манганита с $x=0.3$ и $T_C=120$ К для манганита с $x=0.4$) (рисунок 2.24). Для кристалла с $x=0.3$ смена знака температурного коэффициента сопротивления в плоскости ab (смена полупроводникового характера сопротивления на металлический) происходит при $T \approx 270$ К, тогда как вдоль направления c этот переход происходит при $T=T_C$. Таким образом, манганит с $x=0.3$ в температурном интервале 90-270 К является двумерным металлом, а ниже $T=90$ К становится трехмерным. В манганите с $x=0.4$ зависимости $\rho(T)$, измеренные в плоскости ab и вдоль оси c , подобны: выше T_C наблюдается полупроводниковый характер сопротивления, и металлический ниже T_C .

Данные по намагниченности и магнитосопротивлению в кристалле $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ с $x=0.4$ свидетельствуют о существовании двумерных спиновых корреляций при температурах $T > T_C$ [112]. По данным нейтронной дифракции в этом манганите в парамагнитной области сосуществуют ферромагнитные и антиферромагнитные «микродомены» [114, 115]. Так же как и в трехмерных манганитах на основе $LaMnO_3$, ферромагнитные «микродомены» могут быть связаны с «металлической» фазой, однако вопрос о существовании «металлических» областей в

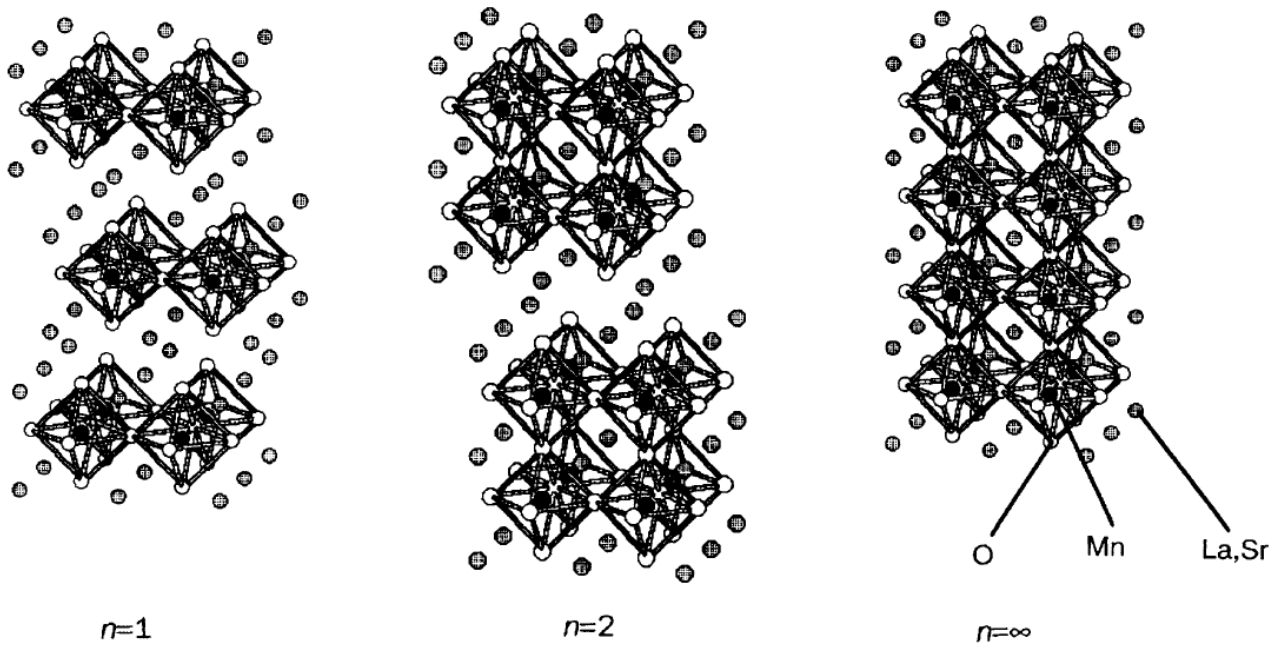


Рисунок 2.23. Схематическая структура слоистых перовскитов на основе Mn $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ с $n=1, 2$ и ∞ [112].

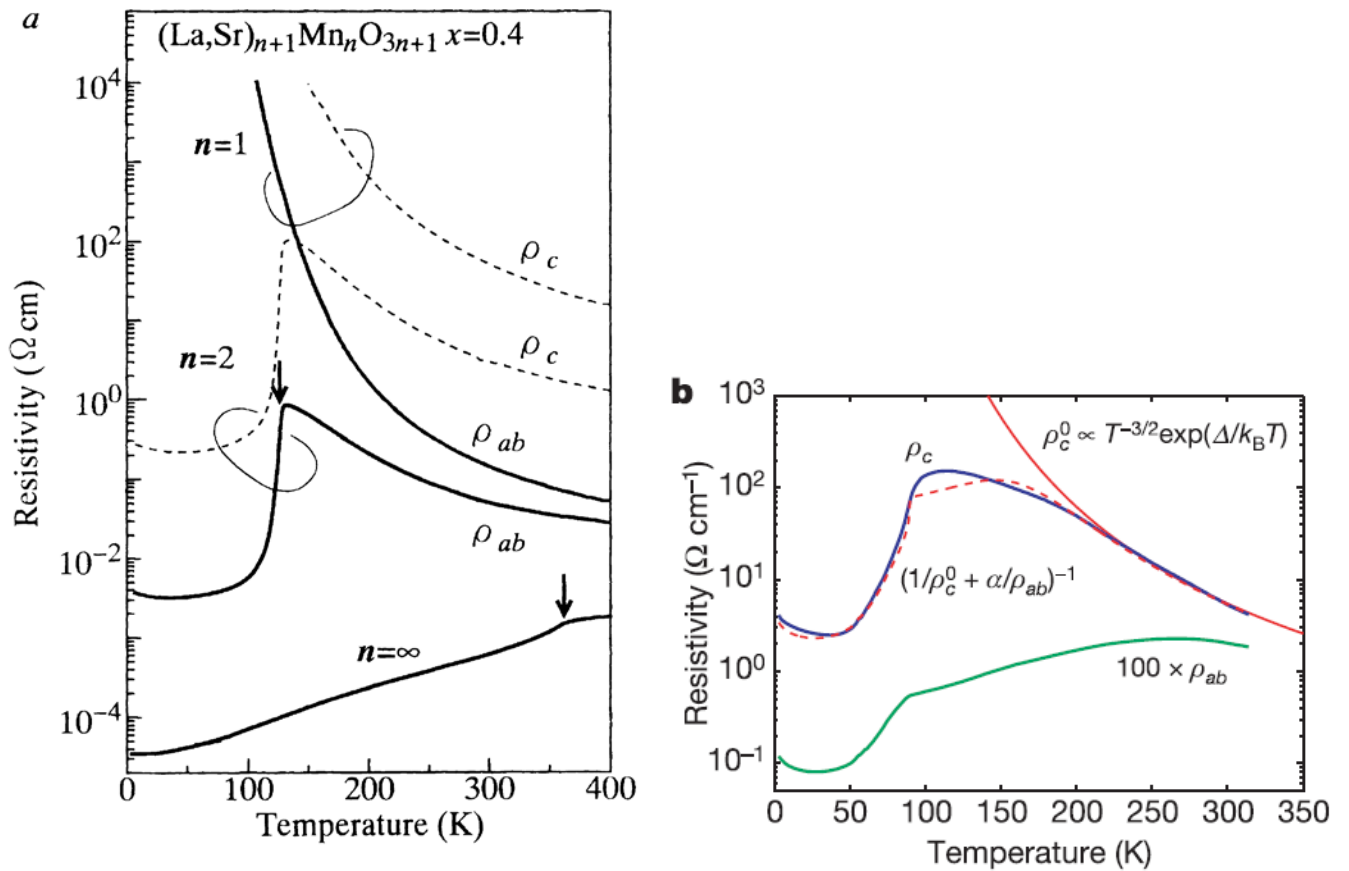


Рисунок 2.24. Температурные зависимости электросопротивления монокристаллов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.4$ [112] (а) и $x=0.3$ [113] (б), измеренные в плоскости ab и вдоль оси c .

полупроводниковой матрице был не ясен. В связи с этим нами были исследованы поликристаллы манганитов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ и $x=0.4$ с целью обнаружения зарядовой неоднородности методом оптической ИК спектроскопии, который был описан выше для трехмерных манганитов (поликристаллов и монокристаллов).

На рисунке 2.25 показаны спектры оптической плотности $D(E)$ манганитов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ и $x=0.4$, измеренные при комнатной температуре и при $T=80$ К [116]. В спектрах наблюдается минимум при $E=0.09$ эВ, ниже которого начинается фонное поглощение. В области высоких энергий рост поглощения (оптической плотности) связан с «хвостом» области фундаментального поглощения. Охлаждение приводит к увеличению поглощения во всем измеренном спектральном интервале, и дополнительный вклад в поглощение, возникающий при уменьшении температуры, растет при уменьшении энергии (вставка на рисунке 2.25), указывая на существование безактивационного переноса носителей заряда.

На рисунке 2.26 показаны температурные зависимости пропускания света, измеренные при энергии $E=0.09$ эВ. Видно, что для обоих манганитов характер $t(T)$ является «металлическим» во всем измеренном температурном интервале 80-280 К. При этом электросопротивление поликристаллов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ имеет полупроводниковый характер в парамагнитной области (при $T>T_C$), а поликристалла с $x=0.4$ - во всем измеренном температурном интервале (рисунок 2.27).

Как видно из рисунка 2.24, для монокристалла $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$, измеренная в плоскости ab , имеет «металлический» характер в том же интервале температур (80-280 К), а в зависимости $\rho(T)$, измеренной вдоль направления c , – «металлический» характер наблюдается лишь ниже T_C [113]. Таким образом, температурная зависимость пропускания для манганита $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ (рисунок 2.26) отражает двумерный характер металлической проводимости.

Для манганита $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.4$ сравнение температурных зависимостей пропускания света и электросопротивления (поликристалла и монокристалла из [112]) указывает на то, что в этом манганите в парамагнитной области существуют «металлические» области в полупроводниковой матрице. При этом данные области, скорее всего, существуют в плоскости ab . Наличие «металлических» ферромагнитных областей, возможно, является причиной появления магнитосопротивления при температурах выше T_C в монокристаллах [112, 113] и поликристаллах (рисунок 2.27), как результат увеличения вероятности туннелирования носителей заряда между кластерами при приложении магнитного поля, так же как и в случае трехмерных манганитов [117].

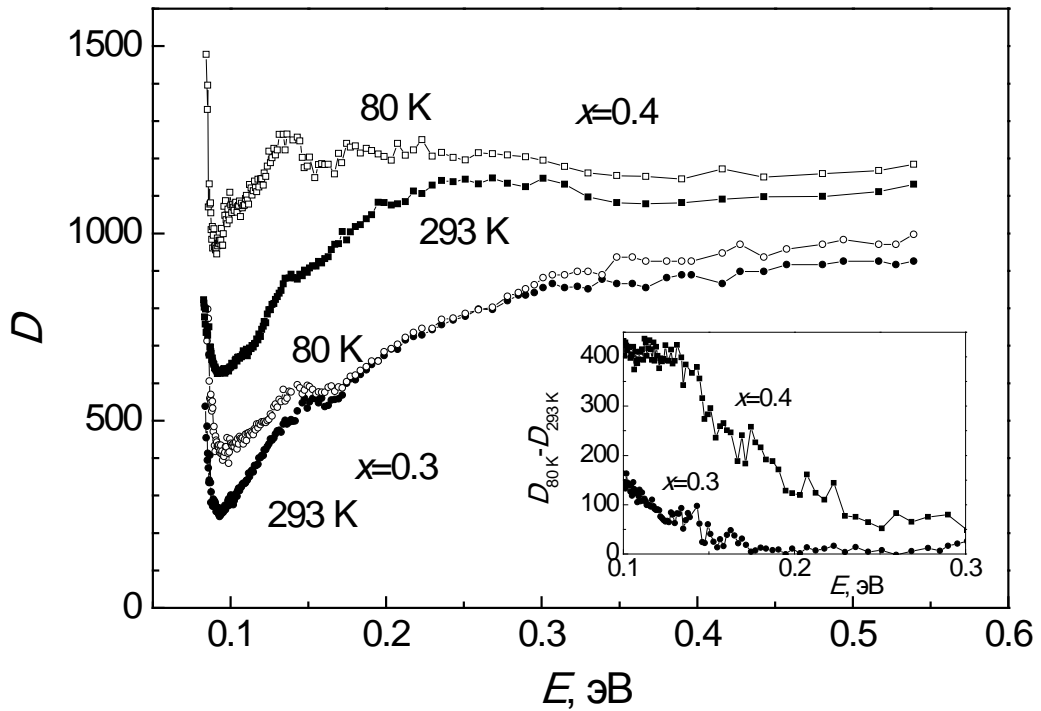


Рисунок 2.25. Спектры оптической плотности манганитов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ и $x=0.4$, измеренные при $T=293$ К и при $T=80$ К. На вставке показана разность спектров.

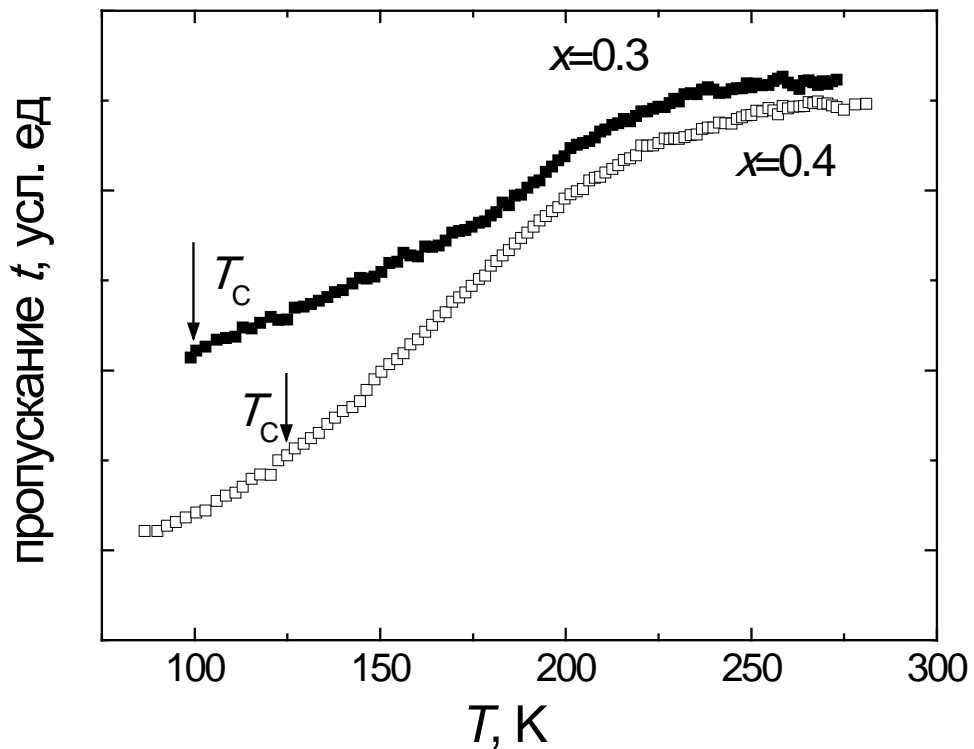


Рисунок 2.26. Температурные зависимости пропускания манганитов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ и $x=0.4$, измеренные при энергии $E=0.09$ эВ.

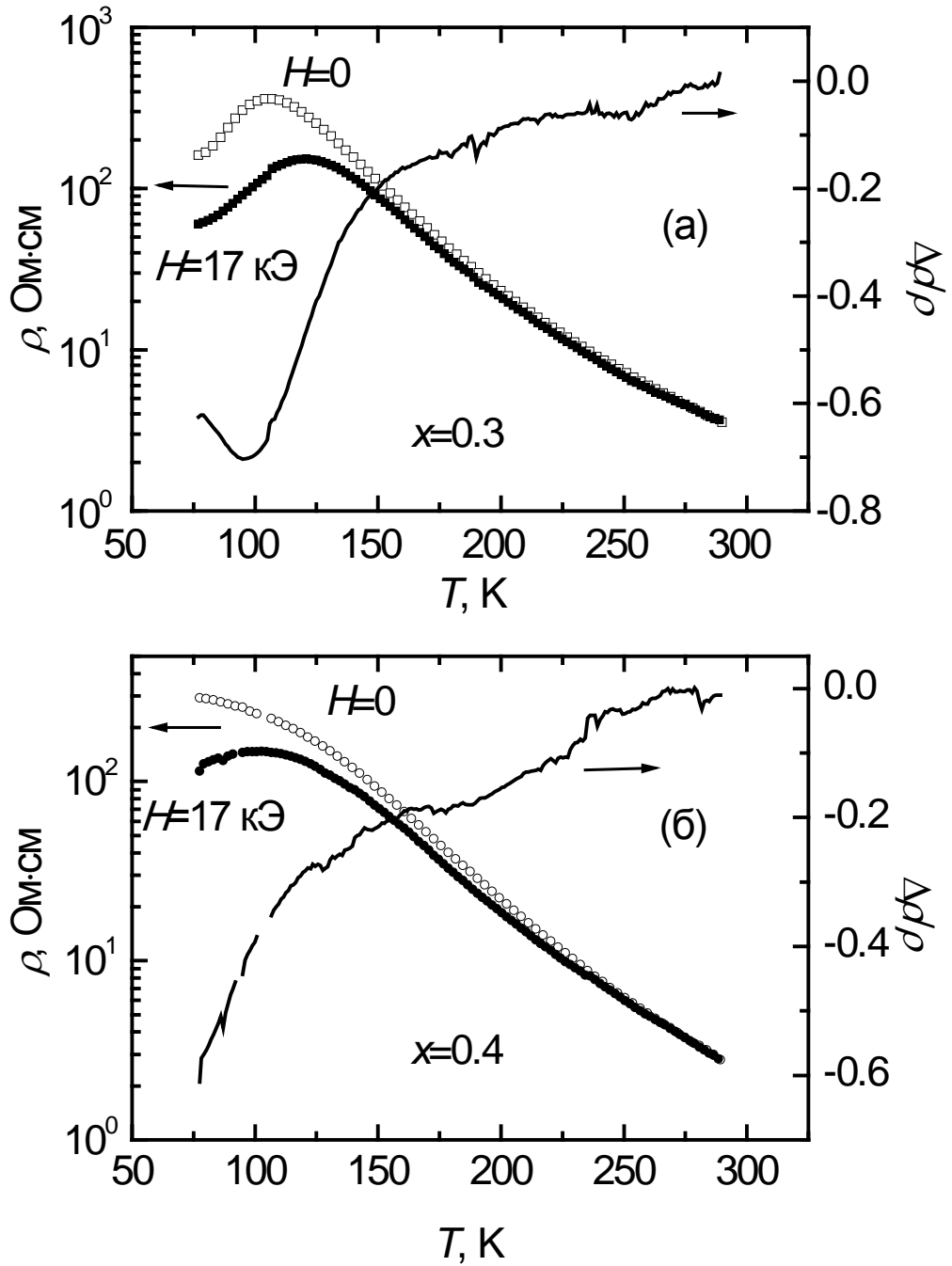


Рисунок 2.27. Температурные зависимости электросопротивления без магнитного поля (светлые символы) и в поле $H=17 \text{ кЭ}$ (темные символы) и магнитосопротивления (линии) поликристаллов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ (а) и $x=0.4$ (б).

2.4. Поляроны в парамагнитной фазе

Выше было показано, что в легированных манганитах реализуется разделение фаз, при котором ниже температуры магнитного упорядочения сосуществуют ферромагнитная «металлическая» и антиферромагнитная полупроводниковая фаза. Существующие в слаболегированных манганитах в антиферромагнитной полупроводниковой матрице наноразмерные ферромагнитные области рассматриваются многими авторами как магнитные поляроны (см, например, [12, 13]) - квазичастицы, которые представляют собой локализованный носитель заряда в окружении ферромагнитно-упорядоченных спинов [118]. За счет ферромагнитного упорядочения носитель заряда внутри магнитного полярона перемещается безактивационно, а движение самого магнитного полярона по кристаллу носит активационный характер. В ряде работ указывается на существование некоррелированных магнитных поляронов в парамагнитной области, которые определяют высокое значение эффективного магнитного момента (см. обзор [5] и ссылки в нем).

Поляронный подход, а именно, теория малых электростатических (решеточных) поляронов [14, 119, 120], многими авторами привлекается для описания транспортных свойств манганитов в парамагнитной области. При этом чаще всего анализируются температурные зависимости электросопротивления [121-123]. Также вывод о проводимости поляронного типа в ряде работ делается из сравнения значений энергий активации сопротивления и термоэдс: большая по величине энергия активации электросопротивления указывает на образование поляронов [124, 125]. Однако в соединениях на основе 3d-металлов с узкой зоной проводимости, когда имеют место сильные флуктуации потенциала, другие механизмы проводимости могут давать похожую картину в транспортных свойствах. Например, асимметрия плотности состояний в окрестности уровня Ферми может приводить к тому, что энергия активации термоэдс будет меньше, чем у сопротивления [126].

Очевидно, что для того, чтобы сделать однозначный вывод о существовании решеточных поляронов в манганитах необходимо привлечение дополнительных экспериментальных методик. Для решения этой задачи очень удобными оказываются оптические исследования, поскольку характерной особенностью решеточных поляронов является существование полосы поглощения в спектрах оптической проводимости или поглощения, положение и интенсивность которой определяются энергией связи полярона [119, 127, 128]. В ряде работ, в которых приводятся данные по оптическим свойствам легированных манганитов, указывается на обнаружение «поляронных» полос поглощения [18, 83, 84, 129, 130]. В основном это спектры оптической проводимости, полученные преобразованиями Крамерса-Кронига из спектров

отражения. Отметим, что данных по обнаружению полос решеточных поляронов в оптических спектрах в литературе мало, а имеющаяся информация – противоречива. Например, полоса, связанная с поляронами, в манганите $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ обнаруживалась при энергии $E=0.5$ эВ [83] и 0.15 эВ [18], в манганите $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ поляронная полоса находилась при $E=0.4$ эВ [84] и 0.8 эВ [129]. Разница может быть связана с тем, что в работах исследовались образцы манганитов, приготовленных по разным методикам: монокристаллы [18, 129] и поликристаллы [83, 84]. При этом в основном изучались составы, в которых ионы La заменялись ионами Sr, и в единичных работах приводились данные по поликристаллам с замещением ионами Ca [130].

Таким образом, вопросы о существовании электростатических (решеточных) поляронов в легированных манганитах, их параметрах и влиянии на эти параметры замещения разными ионами ранее не были подробно изучены. Поэтому нами было решено провести анализ оптических свойств (спектров отражения и поглощения) монокристаллов манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $A=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, $x(\text{Sr})=0.07, 0.15$, $x(\text{Ca})=0.08$, $x(\text{Ba})=0.15, 0.20, 0.25$ с привлечением данных электросопротивления.

Прежде чем рассматривать оптические спектры и анализировать их с использованием теории электростатических поляронов, обратимся к температурным зависимостям электросопротивления. На рисунках 2.15 и 2.28 показаны кривые $\rho(T)$ указанных манганитов.

Ранее данные кривые были обработаны с использованием разных теорий: прыжки малых поляронов [131], прыжки с переменной длиной прыжка [132], прыжки на ближайших соседей [133]. Однако, в работе [123] было показано, что любая из этих теорий может быть использована для теоретической обработки экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ с одинаковой точностью. Поэтому, для простейшей оценки энергии активации носителей заряда в парамагнитной области мы использовали формулу (2.1) $\rho=\rho_0\exp(E_a^p/kT)$, где E_a^p (энергия активации, определенная из электросопротивления) и ρ_0 (предэкспоненциальный множитель) являются параметрами подгонки. Значения E_a^p представлены в таблице 2.2. Видно, что энергия активации уменьшается с ростом уровня легирования.

На рисунке 2.29 показаны спектры отражения $R(E)$ монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, измеренные при температуре $T>T_C$ (кривая $R(E)$ кристалла с $x(\text{Ba})=0.25$ измерена при $T=353$ К, остальные спектры – при комнатной температуре $T=300$ К) [134-136], а так же спектр отражения для нелегированного LaMnO_3 , взятый из рисунка 2.5.

Нелегированный манганит имеет минимальный коэффициент отражения. Замещение ионов La двухвалентными ионами Ca, Sr или Ba приводит к монотонному росту коэффициента отражения при $E>0.09$, т.е. в области энергий выше начала полос, связанных с фононами. Для кристаллов с близким уровнем легирования ($\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$; $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$

Таблица 2.2. Температуры Кюри T_C , энергия активации электросопротивления E_a^P в парамагнитной области, энергия активации прыжка полярона E_a и значение фактора «понижения» γ монокристаллов манганитов $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$.

состав	T_C , К	E_a^P , эВ	E_a , эВ	γ
$\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$	126	0.253	0.30	0.7
$\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$	122	0.287	0.282	1
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	232	0.117	0.17	
$\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$	214	0.155	0.22	0.5
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$	252	0.126	0.18	
$\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$	300	0.090	-	

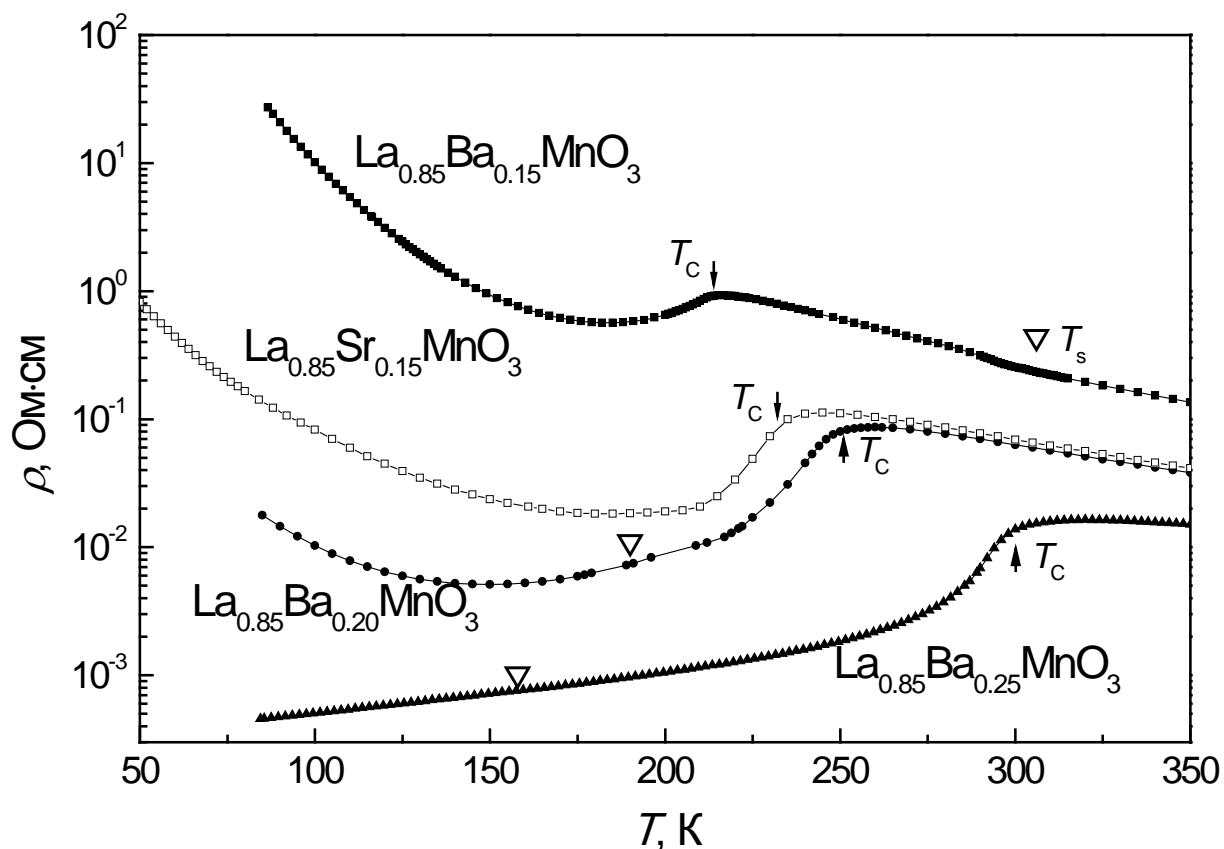


Рисунок 2.28. Температурные зависимости электросопротивления монокристаллов $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$. Стрелками указаны температуры магнитных фазовых переходов T_C – температуры Кюри, треугольниками отмечены структурные фазовые переходы (по данным [132]).

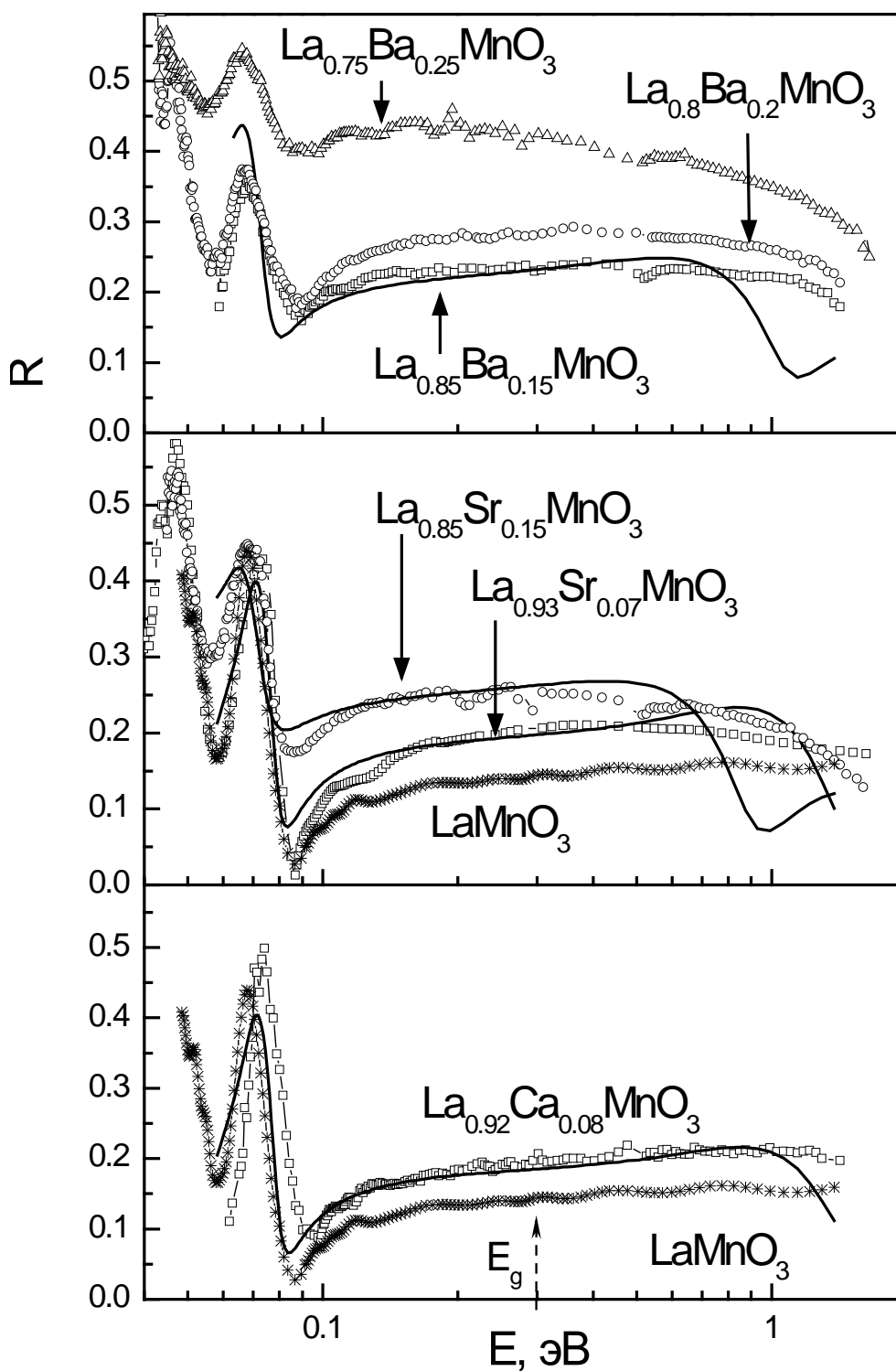


Рисунок 2.29. Спектры отражения монокристаллов $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$ с $A=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, $x(\text{Sr})=0.07, 0.15$, $x(\text{Ca})=0.08$, $x(\text{Ba})=0.15, 0.20, 0.25$ и LaMnO_3 , измеренные при комнатной температуре.

и $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$) кривые $R(E)$ практически совпадают. Отметим, что основной особенностью спектров отражения для манганитов, содержащих не более 15% ионов замещения, является слабая зависимость коэффициента отражения от энергии в области $E > 0.1$ эВ. Такой вид характерен для материалов с поляронным типом проводимости, в частности для ферритов [137] и титанатов бария [138]. Это позволило нам предположить существование поляронов в наших слаболегированных манганитах и использовать для описания наших экспериментальных кривых $R(E)$ модель Холстейна (Holstein) [139, 140].

Реальная $\varepsilon_1^{\text{pol}}$ и мнимая $\varepsilon_2^{\text{pol}}$ части комплексной диэлектрической проницаемости системы малых решеточных поляронов описываются формулами:

$$\varepsilon_1^{\text{pol}}(\omega, T) = \text{Im} \left[\frac{4\pi\sigma(\omega, T)}{\omega} \right] = \frac{-8\sqrt{\pi}\sigma_0(T)}{\omega} \left(\frac{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\frac{\hbar}{2k_B T\tau}} \int_0^1 \exp(-(\omega\tau)^2(1-\zeta^2)) d\zeta - \frac{1}{\omega\tau} \int_0^1 \sinh^2\left(\frac{\hbar\omega\zeta}{4k_B T}\right) \exp\left[\left(\frac{\hbar}{4k_B T\tau}\right)^2(1-\zeta)^2\right] d\zeta \right); \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_2^{\text{pol}}(\omega, T) = \text{Re} \left[\frac{4\pi\sigma(\omega, T)}{\omega} \right] = \frac{4\pi\sigma_0(T)}{\omega} \cdot \frac{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \cdot \exp(-\omega^2\tau^2). \quad (2.12)$$

где $\sigma(\omega, T)$ - оптическая проводимость, $\sigma_0(T) = 1/\rho(T)$ - проводимость на постоянном токе. Формулы (2.11) и (2.12) были получены в работах [127, 137, 138] из выражений для подвижности поляронов [139]. При этом носители заряда рассматривались в узкой зоне проводимости, и τ являлась временем релаксации. Однако, анализ транспортных данных, как отмечалось выше, указывает на прыжковый характер проводимости в рассматриваемых манганитах в парамагнитной области. Для этого случая, в работе [128] было получено выражение для реальной части подвижности:

$$\text{Re}[\mu(\omega, T)] = \text{Re}[\mu(0, T)] \frac{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega)^2}{16k_B T E_a}\right], \quad (2.13)$$

где E_a - энергия активации прыжка полярона, определенная через энергию связи полярона E_b как $E_a = E_b/2$. Видно, что выражение для $\varepsilon_2^{\text{pol}}$, полученное из выражения (2.13), эквивалентно выражению (2.12), если время релаксации выразить как

$$\tau^2 = \hbar^2 / 16k_B T E_a. \quad (2.14)$$

Поскольку в работе [128] отсутствует выражение для мнимой части подвижности (и, соответственно, для $\varepsilon_1^{\text{pol}}$), мы будем использовать формулы (2.11) и (2.12) для подгонки наших экспериментальных спектров отражения, учитывая выражение (2.14) для τ .

Мы рассматриваем оптические спектры в спектральном интервале вблизи области взаимодействия света с колебаниями решетки, поэтому при расчете теоретических спектров отражения необходим учет фононного вклада. Как видно из рисунка 2.29, фононная полоса при $E=0.07$ эВ практически не меняется с легированием, поскольку она связана с колебаниями ионов в октаэдре MnO_6 [64, 65]. Поэтому, предполагая, что решеточный вклад в спектрах отражения исследованных манганитах не меняется, мы использовали результаты подгонки для нелегированного LaMnO_3 (см. параграф 2.1) и определенные при этом значения частот продольных и поперечных оптических фононов ω_l , ω_t , параметра затухания γ^{ph} и высокочастотной и статической диэлектрической проницаемости ε_∞ и ε_0 .

Затем мы провели подгонку спектров отражения исследуемых монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, используя формулу (2.2), с учетом того, что решеточный (ε^{ph}) и поляронный вклад (ε^{pol}), определенные из выражений (2.4), (2.5), (2.11) и (2.12), входят в диэлектрическую проницаемость аддитивно:

$$\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{1,2}^{\text{ph}} + \varepsilon_{1,2}^{\text{pol}}. \quad (2.15)$$

При этом единственным подгоночным параметром было значение энергии активации прыжка полярона E_a .

Результаты подгонки показаны на рисунке 2.29 линиями, а значения энергии активации E_a приведены в таблице 2.2. Видно, что для кристаллов, содержащих не более 15% двухвалентных ионов, наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных спектров отражения в широкой спектральной области, и расходятся кривые начинают лишь в области $E > 0.4$ эВ, что, возможно, связано с тем, что в теоретических кривых не учтен вклад в оптические спектры от межзонных переходов. Отметим, что для манганита $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$, который отличается от остальных изученных кристаллов тем, что в нем по данным температурной зависимости электросопротивления при $T_C=300$ К происходит переход металл-изолятор, не удалось получить удовлетворительную подгонку спектров отражения по теории поляронов малого радиуса.

После того, как нами были проведены подгонки спектров отражения и определены значения энергии активации поляронов E_a , мы провели сравнение экспериментально измеренных спектров коэффициента поглощения, со спектрами, рассчитанными по формуле

$$\alpha(\omega, T) = \frac{\varepsilon_2(\omega, T)\omega}{cn(\omega, T)}, \quad (2.16)$$

где ε_2 – мнимая часть общей диэлектрической проницаемости, включающей решеточный и поляронный вклад, c – скорость света, n – показатель преломления.

На рисунке 2.30 показаны спектры поглощения монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, $x(\text{Sr})=0.07, 0.15$, $x(\text{Ca})=0.08$, $x(\text{Ba})=0.15$ и LaMnO_3 . Все спектры, за исключением спектров кристаллов $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$, были измерены при $T=300$ К. Кривые $\alpha(E)$ для $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ были измерены при $T=245$ К, поскольку данные манганиты обладают высокой проводимостью по сравнению с остальными исследованными манганитами и, соответственно, высоким коэффициентом поглощения. Вследствие этого, температурный интервал, где удалось измерить коэффициент поглощения, достаточно узкий: 215-245 К. Однако при $T=245$ К оба манганита находятся в парамагнитном состоянии. К сожалению, из-за высокой проводимости не удалось измерить спектр поглощения монокристалла, легированного 20% бария, поэтому для данного манганита вместо коэффициента поглощения рассматривался только спектр мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ε_2 , которая была определена из эллипсометрических измерений [135], и которая, как видно из формулы (2.16) отражает основные особенности спектра поглощения.

На этом же рисунке 2.30 представлены теоретические кривые спектров поглощения, рассчитанные по формуле (2.16). Видно, что 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. Существенное расхождение наблюдается лишь в области полосы при $\sim 0.12-0.14$ эВ, связанной с внутрицентровыми переходами в дырочных кластерах MnO_6^{8-} , что вполне предсказуемо, т.к. мы не учитывали вклад этих переходов в диэлектрическую проницаемость и в оптические спектры.

На рисунке 2.31 показаны спектральные зависимости реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, определяемой поляронами и рассчитанной по формулам (2.4), (2.5), (2.11), (2.12), (2.15) с учетом результатов подгонки спектров отражения для монокристаллов $\text{La}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$. Из рисунка видно, что начало роста коэффициента поглощения с энергией в области $E > 0.16$ эВ, наблюдаемое на рисунке 2.30, связано с краем полосы, формируемой поглощением малыми электростатическими поляронами. Максимум этой полосы находится в области 0.75 – 1.1 эВ (в зависимости от состава манганита). Поскольку данная спектральная область приходится на область низкоэнергетического «крыла» первой фундаментальной полосы поглощения (в спектре $\sigma(E)$ нелегированного LaMnO_3 первая фундаментальная полоса находится примерно при 2 эВ [66, 70-73, 75] и смещается при легировании в сторону меньших энергий [62, 63, 75]), поэтому поляронные полосы трудно обнаружить в экспериментальных спектрах поглощения или оптической проводимости.

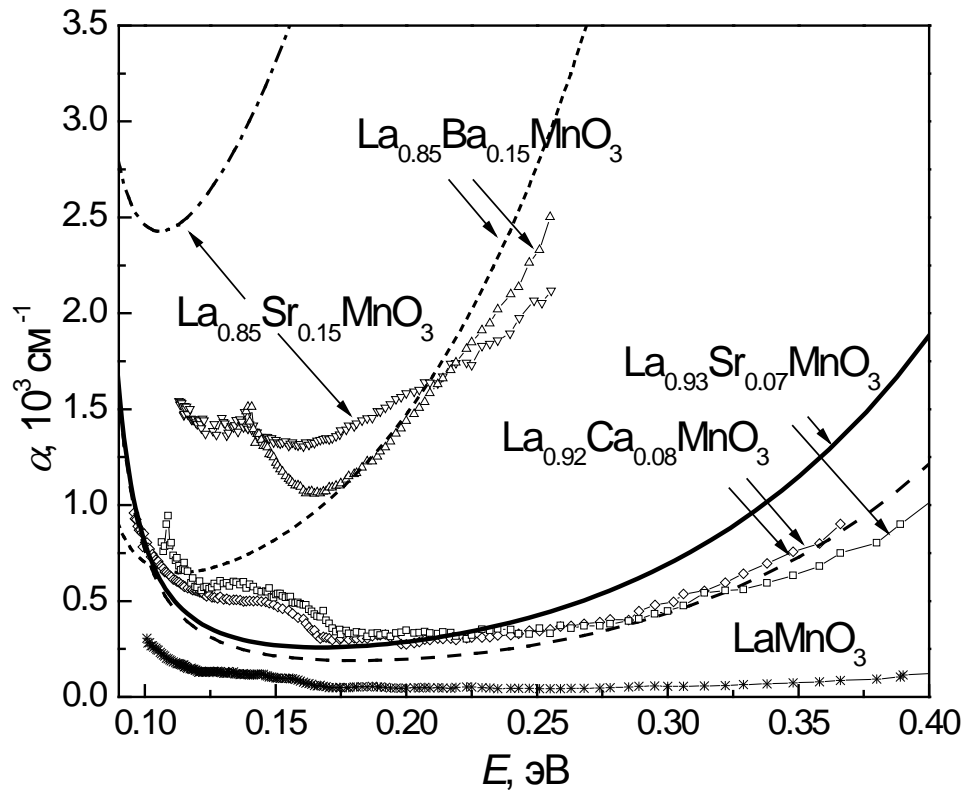


Рисунок 2.30. Спектры поглощения монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, $x(\text{Sr})=0.07$, 0.15 , $x(\text{Ca})=0.08$, $x(\text{Ba})=0.15$ и LaMnO_3 . Символы – экспериментальные данные, измеренные при $T=300\text{ K}$ и 245 K (для $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$), линии – теоретические кривые, полученные по формуле (2.16).

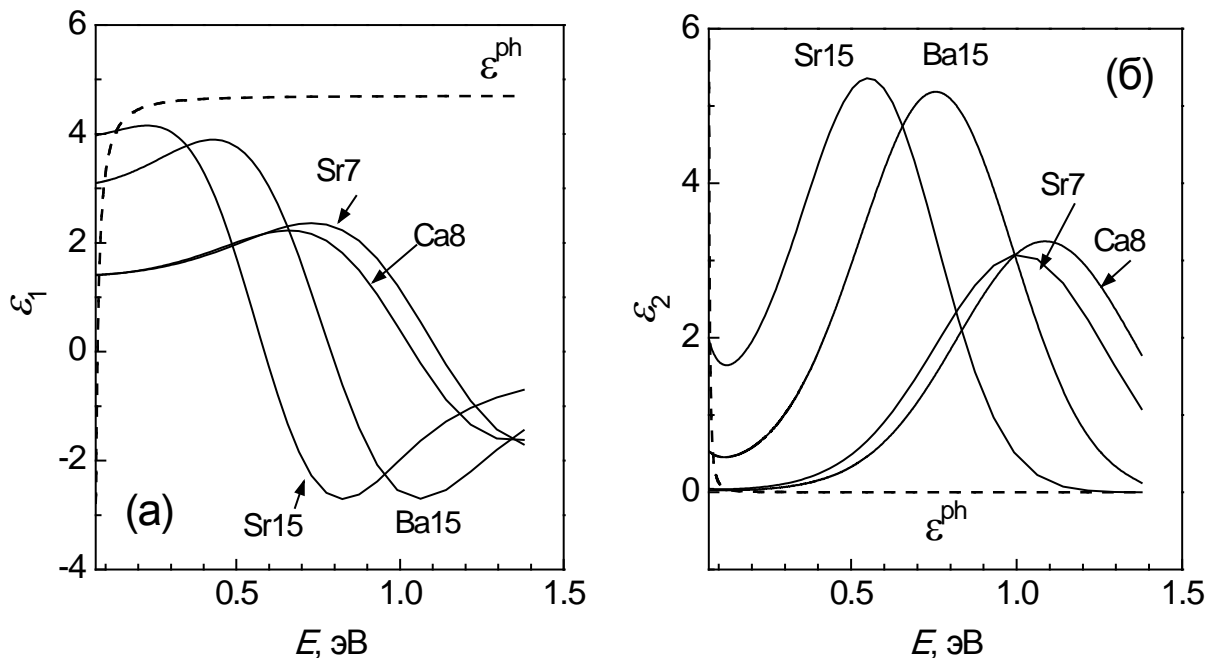


Рисунок 2.31. Расчетные спектры реальной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости, определяемой поляронами и рассчитанной по формулам (2.11), (2.12) (сплошные линии). Пунктирными линиями показан фононный вклад в ϵ_1 и ϵ_2 .

На рисунке 2.32 показаны спектры оптической проводимости и мнимой части диэлектрической проницаемости монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, измеренные при различных температурах [135]. Как видно из рисунка 2.32а, в спектрах оптической проводимости наблюдается полоса поглощения при ~ 1.5 эВ, положение которой в спектрах, измеренных при $T=300$ К и 400 К, не меняется с легированием. На низкоэнергетическом краю данной полосы наблюдается небольшое «плечо», которое более отчетливо видно в спектрах мнимой части диэлектрической проницаемости (рисунок 2.32б). Эта особенность в спектре $\varepsilon_2(E)$ находится при $E \approx 0.6$ эВ. На данном рисунке так же показаны теоретические кривые диэлектрической проницаемости, рассчитанные по формулам (2.11), (2.12), (2.15) с учетом результатов подгонки соответствующих спектров отражения. Хорошо видно, что положение поляронной полосы на расчетной кривой $\varepsilon_2(E)$ для манганитов, содержащих 15 и 20% ионов Ва, практически полностью совпадает с особенностью, наблюдаемой экспериментально на низкоэнергетическом «крыле» упомянутой выше полосы фундаментального поглощения.

Таким образом, анализ оптических данных (спектров отражения и поглощения) однозначно указывает на то, что в полупроводниковых легированных манганитах, содержащих ионы Са или Ва до 20%, в парамагнитной области существуют электростатические поляроны малого радиуса.

Что касается манганитов, легированных ионами Sr, то ситуация несколько отличается. Как видно из рисунка 2.30, для кристалла состава $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ наблюдается корреляция экспериментальных и расчетных спектров поглощения $\alpha(E)$, но кривые расходятся, в отличие от манганита $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$, для которого эти спектры практически совпадают. Для манганита с большим содержанием стронция ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$) теоретические и экспериментальные кривые $\alpha(E)$ существенно расходятся. Это указывает на то, что для данных манганитов $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ электростатические поляроны малого радиуса не являются основными носителями заряда, поскольку в манганитах со стронцием носители заряда менее локализованы и проводимость в этих материалах выше.

Напомним, что в спектрах поглощения исследованных монокристаллов и поликристаллов дырочно-легированных манганитов в области энергий ниже 0.2 эВ наблюдается рост коэффициента поглощения с уменьшением энергии, на фоне которого имеется полоса со сложной структурой при 0.12-0.16 эВ (рисунок 2.17, 2.30). Рост поглощения при уменьшении энергии естественно связать с вкладом свободных носителей заряда. Однако этот вклад не является чисто друдевским. Даже для монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с большим Друде вкладом [75] эффективная масса носителей заряда составляет $m^* \approx 2.6m_0$, что указывает на узкую зону проводимости и малую подвижность. В работе [141] получено значение времени релаксации τ , равное $\sim 5 \cdot 10^{-16}$ см⁻³. Вообще говоря, при столь малом значении τ зонные представления не

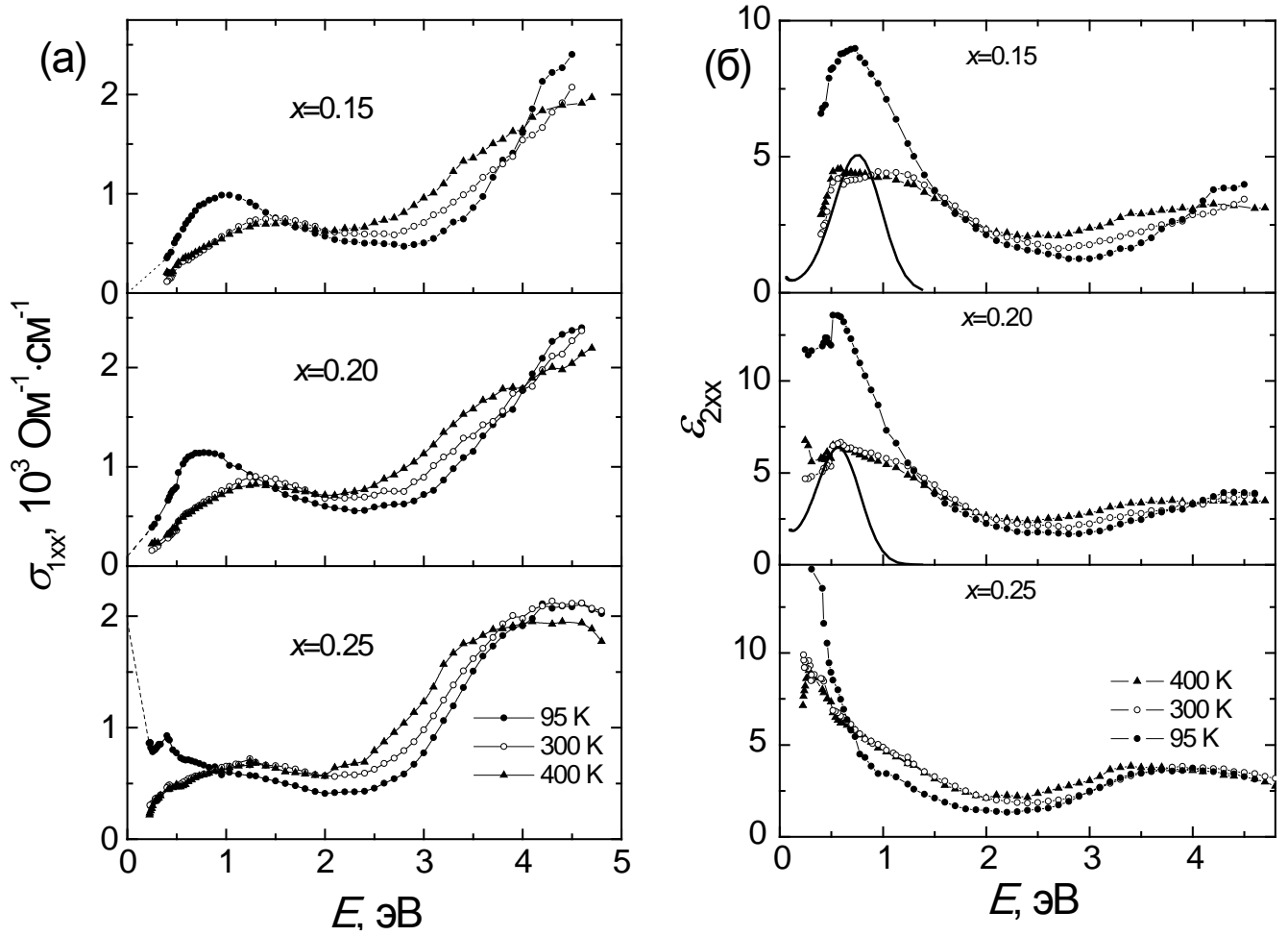


Рисунок 2.32. Спектры оптической проводимости (а) и мнимой части диэлектрической проницаемости (б) монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$, измеренные при различных температурах [135]. На панели (б) символы – экспериментальные точки, линии – расчетные спектры.

применимы, и правильнее говорить о *квазидрудевском* вкладе. Наличие квазидрудевского вклада, возможно, связано с туннелированием в системе поляронов.

Теперь обратимся к энергии активации поляронов, определенной из обработки оптических спектров. Как видно из таблицы 2.2, величина E_a больше, чем значение энергии активации электросопротивления E_a^p . Чтобы понять причину этого различия, рассчитаем константу электрон-фононной связи [139]

$$\alpha_{e-ph} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \frac{e^2}{h\omega_{10}} \cdot \left(\frac{2m^* \omega_{10}}{h} \right)^{1/2}, \quad (2.17)$$

где e – заряд электрона, m^* – эффективная масса носителей заряда. Предполагая, что эффективная масса носителей заряда равна массе электрона, мы получаем значение электрон-фононной связи $\alpha_{e-ph} \approx 1-2$. Эта величина соответствует режиму промежуточной связи. В этом случае модель Холстейна для электростатических поляронов малого радиуса с сильной электрон-фононной связью ($\alpha_{e-ph} \gg 1$) не вполне корректна.

В общем случае, энергия активации сопротивления связана с энергией связи полярона следующим выражением [140]:

$$E_a^p = \gamma E_b / 2 = \gamma E_a. \quad (2.18)$$

Здесь γ – это коэффициент, определяющий понижение энергии в состоянии «2» (глубину потенциальной ямы на узле «2»), когда носитель заряда находится в состоянии «1», – фактор «понижения». Другими словами, если электрон-фононное взаимодействие имеет конечный радиус, автолокализованный за счет локальных искажений решетки электрон, находящийся в состоянии «1», так же создает некоторую деформацию на соседнем узле «2», понижая его энергию на величину $2E_b(1-\gamma)$. Схематически данная ситуация показана на рисунке 2.33. Коэффициент γ сильно зависит от радиуса электрон-фононного взаимодействия. Для модели Холстейна $\gamma=1$, следовательно, для такого случая деформация решетки на соседнем узле отсутствует, и размер полярона определяется расстоянием до ближайших соседей. Мы же из сравнения значений энергии активации электросопротивления и энергии активации полярона, определенной из подгонки спектров отражения, получили, что для наших манганитов значение коэффициента γ составляет 0.5-0.7 (см. таблицу 2.2). Это означает, что электростатические поляроны в дырочно-легированных манганитах включают в себя более, чем один ион Mn.

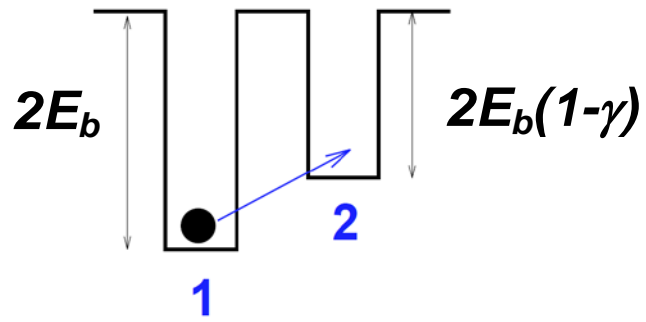


Рисунок 2.33. Схема энергетических уровней и оптических переходов для решеточного полярона малого радиуса, взятая из [140].

2.5. Эффект магнитопропускания пленок $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$

2.5.1. Эффект магнитопропускания в дырочно-легированных манганитах

Как отмечалось выше, приложение магнитного поля увеличивает объем ферромагнитных «металлических» областей. Поскольку величина дополнительного вклада в коэффициент поглощения, обусловленного существованием «металлической» фазы, пропорциональна ее относительному объему, то увеличение ферромагнитных «металлических» областей под действием магнитного поля будет приводить к росту поглощения, т.е. к эффекту магнитопоглощения (или эффекту магнитопропускания, если вместо коэффициента поглощения рассматривать пропускание в соответствии с формулой (1.3)). Магнитопропускание – относительная величина, которая рассчитывается следующим образом:

$$\Delta t/t = (t_H - t_0)/t_0 = (I_H - I_0)/I_0, \quad (2.19)$$

где t_0 или I_0 – пропускание или интенсивность прошедшего через образец света без магнитного поля, t_H или I_H – интенсивность света, прошедшего через образец во внешнем магнитном поле (ср. с формулой (1.1) для расчета магнитосопротивления).

Вообще говоря, в случае магнитных полупроводников приложение магнитного поля может приводить к изменениям а) зонной структуры; б) концентрации носителей заряда; в) структуры примесных уровней; г) величины магнитного беспорядка, влияющего на рассеяние носителей заряда; д) кристаллической структуры (за счет магнитострикционного эффекта). Поэтому эффект магнитопропускания может проявляться в разных спектральных интервалах, где преимущественно проявляются указанные изменения в зависимости от того, на что влияет магнитное поле. В случае, если магнитопропускание связано с влиянием магнитного поля на систему носителей заряда (в том числе в виде увеличения объема «металлических» областей), то оно будет проявляться преимущественно в средней ИК области между областями фундаментального и фононного поглощения.

Впервые эффект магнитопропускания в среднем ИК диапазоне ($\lambda=3.8$ мкм) был обнаружен в монокристалле $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$, и изменение поглощения в данном образце в поле $H=8$ кЭ достигало 30% при $T=140$ К и связывалось с «красным» сдвигом края поглощения [142]. Однако позднее было показано, что эффект магнитопропускания в дырочно-легированных манганитах наблюдается и вдали от края поглощения. В частности, в пленках манганитов $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, $La_{0.82}Na_{0.18}MnO_3$, $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, La_xMnO_3 существенный эффект магнитопропускания наблюдался в диапазоне 1.5 – 11 мкм и достигал наибольших значений

(для некоторых составов до ~30%) при температурах, соответствующих температуре Кюри данных манганитов (рисунки 2.34, 2.35) [143-149]. Сравнение концентрационных зависимостей магнитопропускания и магнитосопротивления для пленок $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ и La_xMnO_3 (рисунок 2.35) позволило сделать вывод о том, что эффект магнитопропускания возникает за счет увеличения под действием магнитного поля относительного объема ферромагнитной «металлической» фазы в области фазового перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние, т.е. в окрестности T_C . При этом величина магнитопропускания в манганитах с одинаковым типом легирования, но разной концентрацией ионов замещения, зависит от соотношения объемов сосуществующих при низких температурах ферромагнитной «металлической» и антиферромагнитной полупроводниковой фаз и максимальна для составов с наибольшим относительным объемом «металлической» фазы (рисунок 2.35а, в) [145-149].

Приведенные выше данные по эффекту магнитопропускания относятся к манганитам $Re_{1-x}A_xMnO_3$ ($Re=La, Pr, A=Ca, Sr, Na$), состав которых близок к «оптимальному» легированию, т.е. концентрация ионов Mn^{4+} составляет $x \sim 1/3$. При увеличении уровня легирования и приближении к «половинному» легированию, при котором концентрации ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} равна, доля ферромагнитной металлической фазы уменьшается (рисунок 2.1). Представляет интерес вопрос, сохраняется ли при этом эффект магнитопропускания, т.е. насколько широка концентрационная область, в которой данный эффект имеет место.

2.5.2. Магнитопропускание и магнитосопротивление пленок $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$

Нами были исследованы пленки $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_{3-\delta}$ [150] на подложках $LaAlO_3$, имеющие разную стехиометрию по кислороду. Пленки $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_{3-\delta}$ были получены методом магнетронного напыления на постоянном токе с керамической мишенью на подложке $LaAlO_3(001)$ и имели толщину 120 нм (подробно технология описана в [151]). После напыления одна пленка отжигалась в потоке воздуха при $T=900$ °C в течение 11 часов, другая пленка не отжигалась.

На рисунке 2.36 показаны температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ пленок $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_{3-\delta}$. В парамагнитной области зависимости $\rho(T)$ обеих пленок имеют полупроводниковый характер ($d\rho/dT < 0$). При охлаждении отожженной пленки наблюдается резкое уменьшение сопротивления и металлический характер $\rho(T)$ ($d\rho/dT > 0$) ниже температуры $T \approx 240$ К. Эта температура близка к температуре Кюри пленки такого же состава

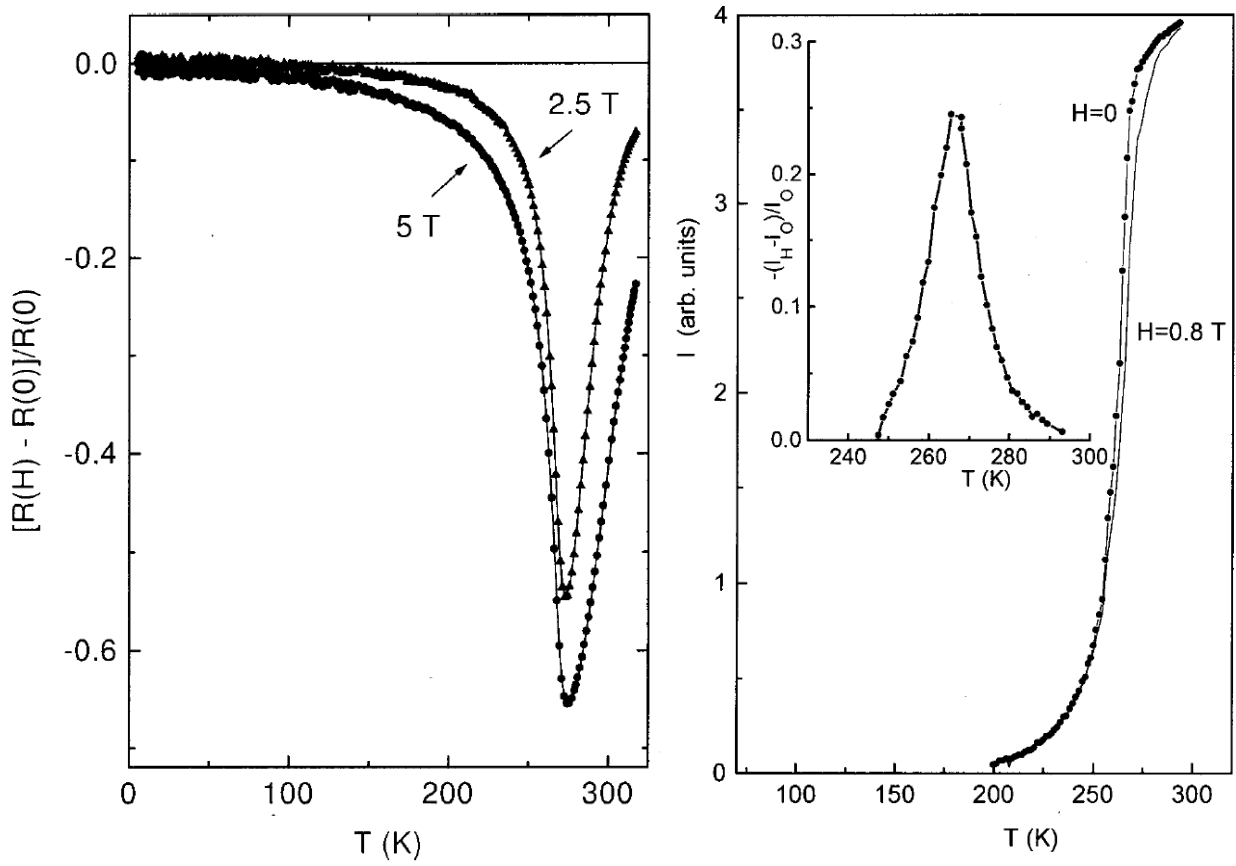


Рисунок 2.34. Температурные зависимости эффекта магнитосопротивления (а), пропускания (б) и магнитопротускания (вставка на панели (б)) в поле $H=8$ кЭ пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [143].

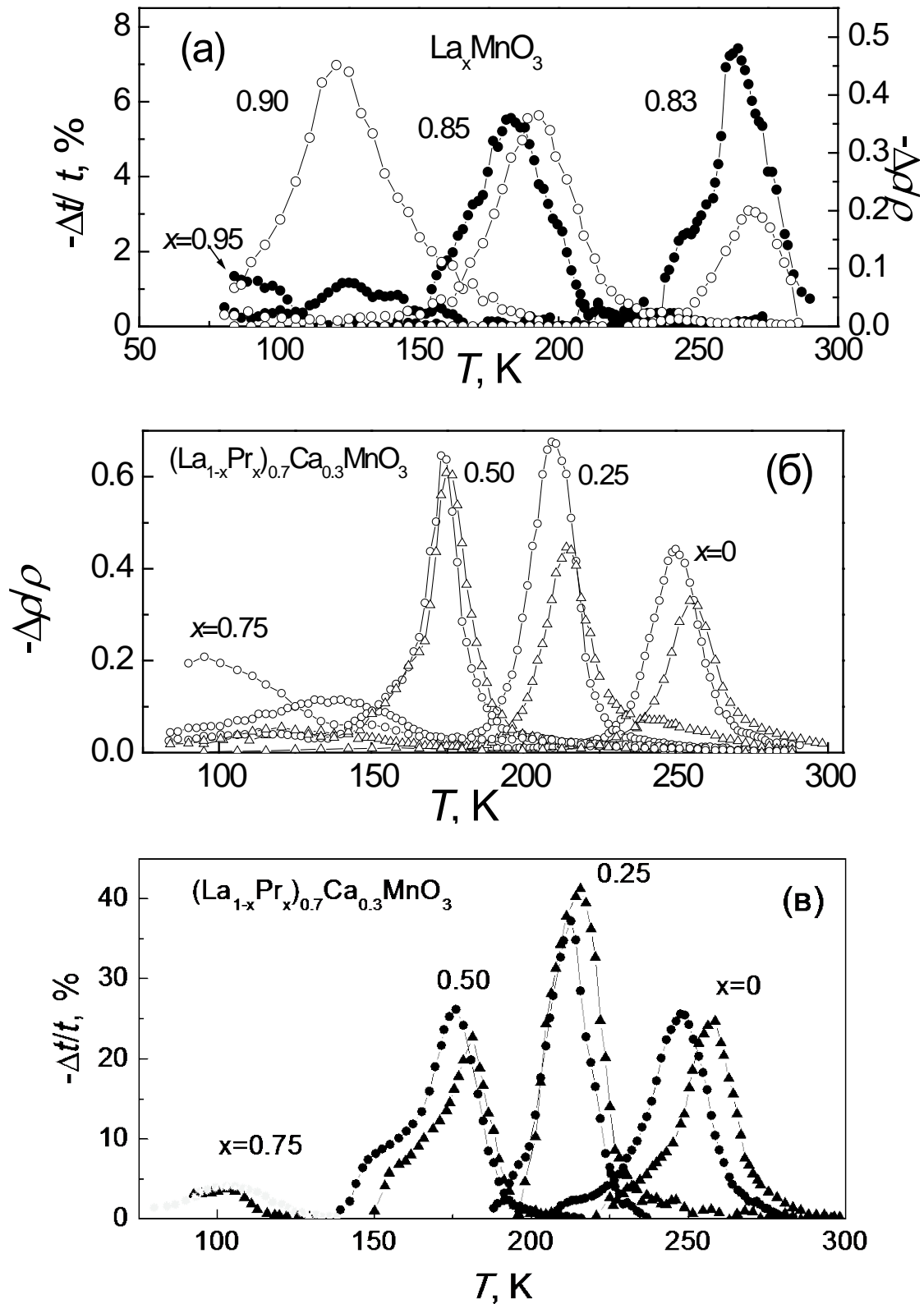


Рисунок 2.35 Температурные зависимости магнитосопротивления (светлые символы) и магнитопропускания (темные символы) пленок La_xMnO_3 (а) [147, 149] и $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (б, в) на подложках LaAlO_3 (кружки) и SrTiO_3 (треугольники) [146] в магнитном поле $H=8$ кЭ.

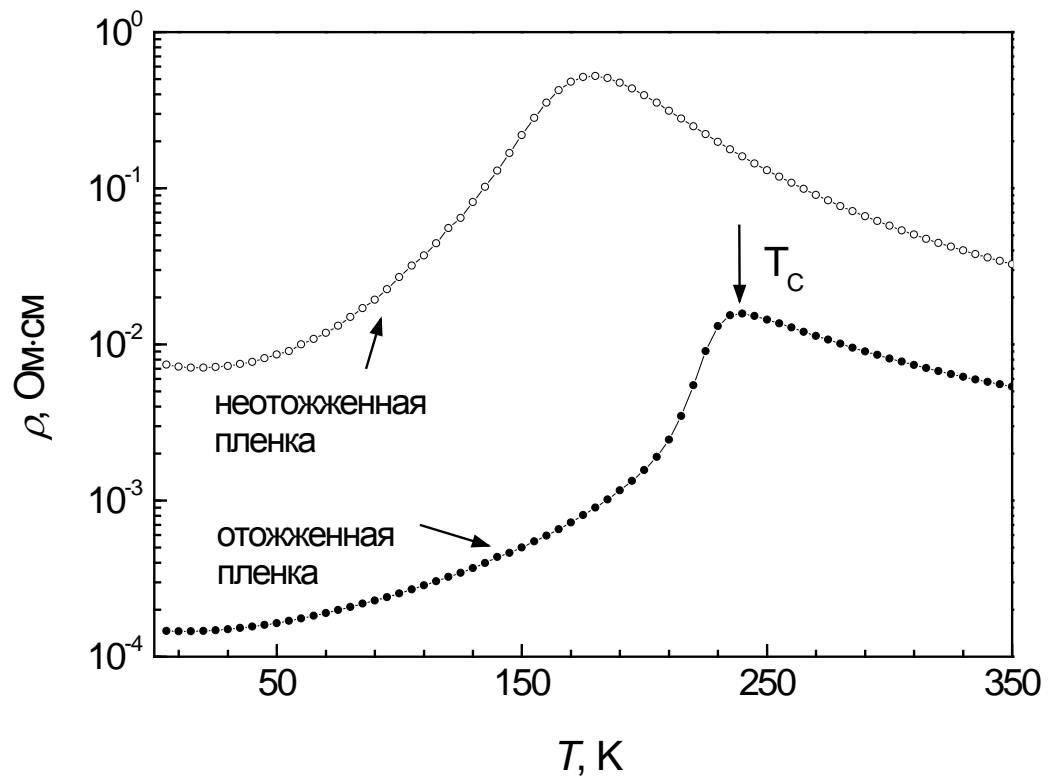


Рисунок 2.36. Температурные зависимости электросопротивления пленок $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$.

[151], но ниже чем $T_C \approx 250$ К для монокристалла $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ [152]. Для неотожженной пленки электросопротивление имеет более высокое значение, переход из полупроводникового состояния в металлическое в $\rho(T)$ размыт и начинается при более низкой температуре, $T \approx 180$ К, чем в отожженной пленке. Различия в поведении свойств двух пленок связаны с тем, что в неотожженной пленке дефицит по кислороду существенно больше, чем в отожженной пленке. В результате большой кислородный дефицит вызывает появление в сильно легированном дырочном манганите $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ электронов, которые приводят к дырочно-электронной компенсации, уменьшению двойного обмена, и, как следствие, уменьшению температуры Кюри и увеличению электросопротивления.

На рисунке 2.37 показаны спектры оптической плотности пленок $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$, измеренные при двух температурах: при $T=293$ К, соответствующей парамагнитной области, и при $T=90$ К, соответствующей ферромагнитному состоянию пленок. В спектрах $D(E)$ также видно существенное различие между отожженной и неотожженной пленками. Для отожженной пленки наблюдается сильное увеличение оптической плотности при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние, что связано с металлической проводимостью пленки при $T = 90$ К. Неотожженная пленка прозрачна как при $T=293$ К, так и при $T=90$ К, что согласуется с ее высоким сопротивлением при этих температурах. Изменение оптической плотности с температурой более наглядно демонстрирует температурная зависимость пропускания, измеренная при $E=0.14$ эВ (рисунок 2.38). Видно, что для отожженной пленки вид кривой пропускания $t(T)$ очень похож на вид кривой сопротивления $\rho(T)$, а для неотожженной пленки зависимость $t(T)$ еще более размыта, чем температурная зависимость электросопротивления.

Приложение магнитного поля к пленкам $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ приводит, так же как и в дырочно-легированных манганитах, к эффекту магнитосопротивления (рисунок 2.39а) с максимумом при температурах $T \approx 225$ и 150 К для отожженной и неотожженной пленки, соответственно, т.е. ниже температур максимумов $\rho(T)$ пленок. Величина магнитосопротивления достигает 50%, что сравнимо с пленками манганитов с оптимальным легированием (см. рисунки 2.34, 2.35). Хотя магнитосопротивление в обеих пленках приблизительно одинаково вблизи T_C , заметное по величине магнитопротекание $\sim 14\%$ наблюдается только в отожженной пленке $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ (рисунок 2.39б) и имеет вид узкого максимума при $T \approx 225$ К. В неотожженной пленке $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ величина магнитопротекания составляет менее 2% и не имеет ярко-выраженного максимума.

Различие оптических свойств пленок $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ при низких температурах и температурных зависимостей магнитопротекания связано с тем, что электронное состояние

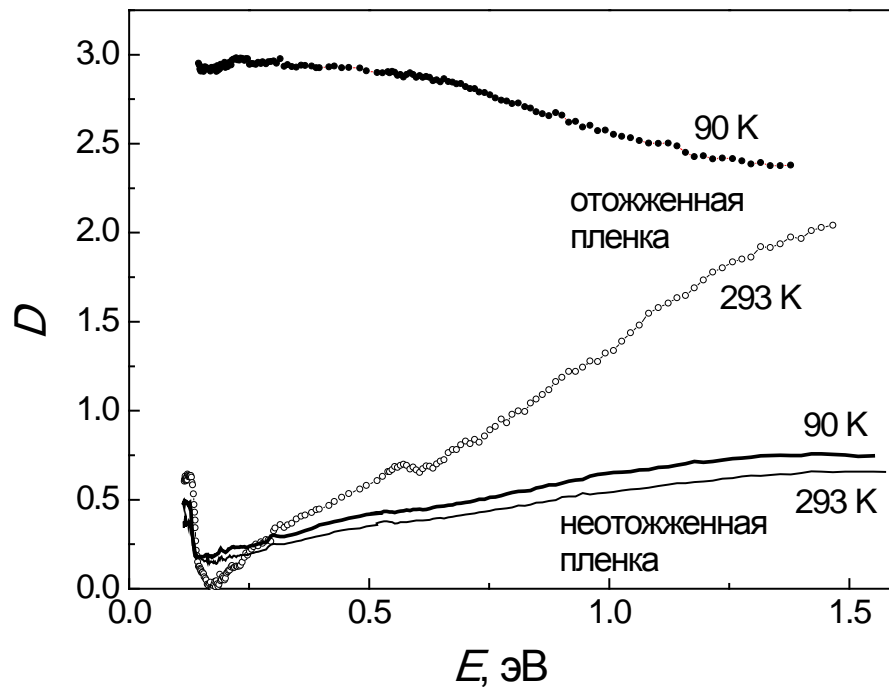


Рисунок 2.37. Спектры оптической плотности пленок $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$, измеренные при комнатной температуре и при $T=90$ К.

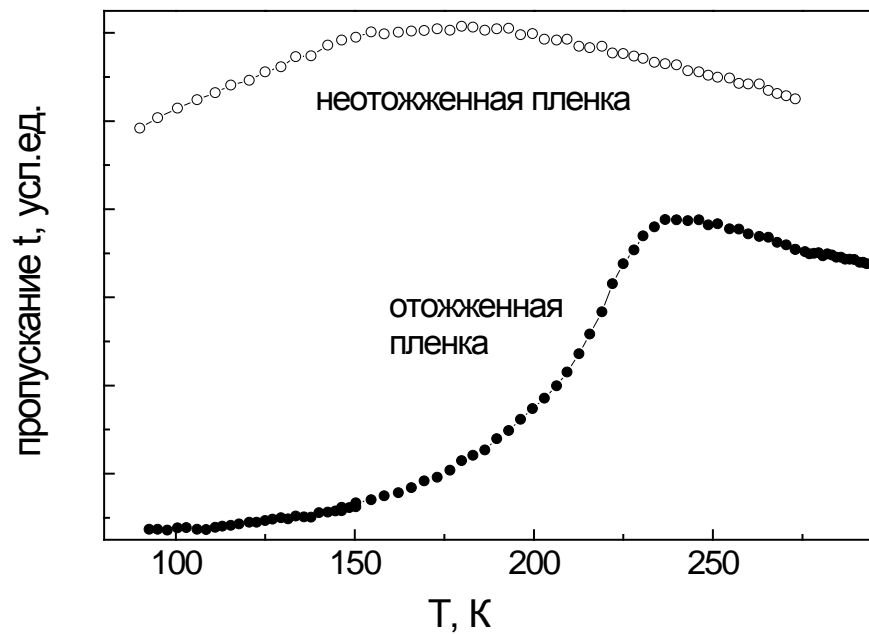


Рисунок 2.38. Температурные зависимости пропускания света пленок $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$, измеренные при $E=0.14$ эВ.

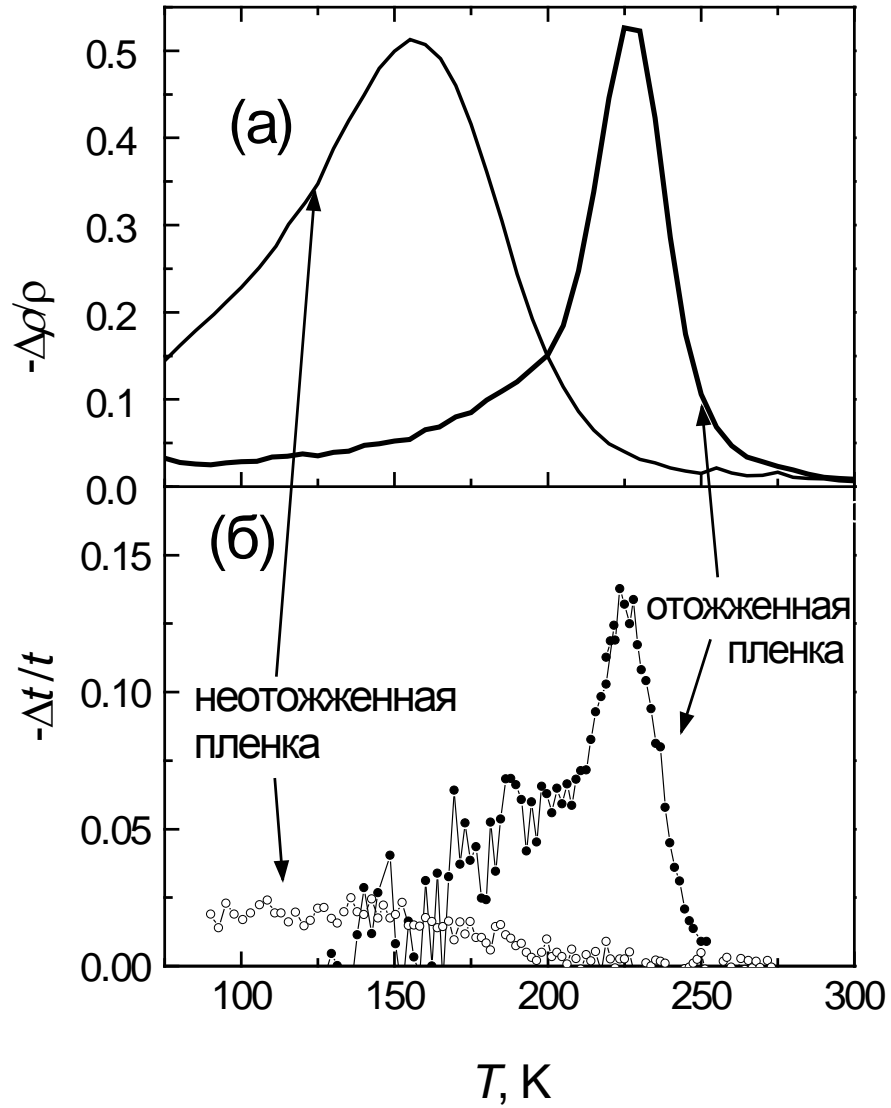


Рисунок 2.39. Температурные зависимости магнитосопротивления (а) в магнитном поле $H=10$ кЭ и магнитопротускания (б) при $E=0.14$ эВ в магнитном поле $H=8$ кЭ пленок $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$.

неотожженной пленки более неоднородно: при охлаждении ниже T_C не формируются каналы, по которым осуществляется сквозная металлическая проводимость, и односвязная ферромагнитная металлическая область, как в отоженной пленке, отсутствует. Меньший объем ферромагнитной металлической фазы в неотоженной пленке объясняет меньшую величину магнитопротекания.

Магнитопротекание отоженной пленки манганита $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{LaAlO}_3$ имеет тот же порядок величины магнитопротекания, $|\Delta t/t| \approx 14\%$ при $T=225$ К, что и в пленках с составом вблизи «оптимального», что указывает на перспективность создания на их основе различных оптоэлектронных магнитоуправляемых устройств, например, модуляторов ИК излучения. Высокая величина магнитосопротивления $\sim 50\%$ позволяет рекомендовать пленки $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ для использования в устройствах спинтроники.

Как показано выше, эффект магнитопротекания в стехиометрических манганитах, так же как и эффект магнитосопротивления, существует в окрестности температуры Кюри в довольно узком температурном интервале ~ 30 К, причем нестехиометрия по кислороду может катастрофическим образом влиять на величину магнитопротекания. Это накладывает определенные ограничения на возможность практического применения эффекта магнитопротекания вследствие необходимости подбора химического состава манганита с заданной температурой Кюри и необходимости термостабилизации. Однако, использование гетероструктур, состоящих из нескольких эпитаксиальных слоев манганитов разного состава с разными T_C позволяет существенно расширить температурный интервал существования эффекта магнитосопротивления [153]. Другим способом, позволившим расширить температурную и спектральную область существования эффекта магнитопротекания, является перевод манганита в наносостояние, о чем будет рассказано ниже в Главе 3.

2.6. Заключение к Главе 2.

В Главе 2 приводятся результаты исследования оптических свойств нелегированного LaMnO_3 , других редкоземельных манганитов ReMnO_3 с $\text{Re}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$ (орторомбических и гексагональных), дырочно-легированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, $x \leq 0.10$ в магнитоупорядоченном состоянии и $x \leq 0.25$ в парамагнитном состоянии, слоистых манганитов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.3$ и 0.4 и проводится сравнение с транспортными и магнитными данными, а так же исследуется влияние нестехиометрии по кислороду на неоднородное зарядовое состояние в пленках $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$.

Для LaMnO_3 определены предельные значения оптических фононов, статической и высокочастотной диэлектрической проницаемостей, ширина минимальной щели между валентной зоной и зоной проводимости E_g , которая составляет 0.3 – 0.4 эВ, и показано, что щель между валентной зоной и зоной проводимости является не прямой. Показано, что искажения кристаллической решетки, возникающие из-за вакансий лантана, приводят к смене симметрии оптического фонона, участвующего в формировании края межзонных переходов.

В спектрах поглощения манганитов ReMnO_3 с $\text{Re} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}$ 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. Обнаруженная анизотропия и усиление интенсивности отдельных полос поглощения мультиплетных переходов с температурой в кристаллах ReMnO_3 с $\text{Re} = \text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}$ и Tm указывает на возможность использования данных редкоземельных манганитов для создания лазеров.

Для легированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, $x \leq 0.10$ показано, что ниже температуры Кюри T_C реализуется неоднородное зарядовое состояние (существование «металлических» областей в полупроводниковой матрице) и рассчитан относительный объем «металлической» фазы, который для кристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ при $T = 100$ К достигает ~0.2%.

Для слоистого манганита $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x = 0.4$ показано неоднородное зарядовое состояние в парамагнитной области, связанное с сосуществованием ферромагнитных и антиферромагнитных «микродоменов».

Показано, что в парамагнитном состоянии в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$, $x \leq 0.15$ в оптические спектры в ИК диапазоне основной вклад дают электростатические (решеточные) поляроны малого радиуса, которые включают в себя более, чем один ион Mn. В манганитах с $\text{A} = \text{Sr}$ поляроны не являются основными носителями заряда.

Для пленки $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ с небольшим отклонением от стехиометрии по кислороду обнаружено значительное по величине магнитопропускание, указывающее на широкий концентрационный интервал существования эффекта магнитопропускания и на перспективность использования пленок манганитов вблизи «половинного» легирования для создания устройств ИК магнитооптики.

Основные результаты, приведенные в Главе 2, опубликованы в работах [76, 77, 87, 104, 105, 107, 108, 116, 134, 135, 136, 150, 154, 155].

3. Манганиты с «половинным» легированием

3.1. Зарядовое упорядочение в манганитах с «половинным» легированием. Особенности магнитных и транспортных свойств

Как отмечалось ранее, манганиты $Re_{1-x}A_xMnO_3$ (Re – ионы La, Pr, Nd, Sm, A – Sr, Ca, Ba) имеют широкую область гомогенности, а в некоторых случаях, например, если $A=Ca$ – существуют во всей области концентраций от $x=0$ до $x=1$. При концентрации от 0 до 0.5 эти соединения имеют дырочную проводимость, а при $x>0.5$ – электронную. Свойства дырочных и электронных манганитов существенно различаются, как это будет видно из сравнения Глав 2 и 4, поэтому говорят об асимметрии дырочного и электронного легирования. Манганиты с составом $x=0.5$, называемые манганитами с «половинным» легированием, выделяют в отдельную группу в связи с существованием в них зарядового упорядочения – формирования сверхструктуры из ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , которых в таких манганитах равное количество. При этом манганит $Re_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ниже температуры зарядового упорядочения T_{CO} (зарядовое упорядочение = charge ordering (CO)) становится изолятором с преимущественно антиферромагнитным упорядочением. На рисунках 3.1 и 3.2 для примера показаны температурные зависимости намагниченности и электросопротивления монокристаллов $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ и $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, на которых хорошо видно два фазовых перехода: при $T=255$ и 270 К – переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное с сохранением металлического характера проводимости, и при $T=160$ и 140 К – переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние с резким ростом сопротивления, связанным с появлением зарядового упорядочения [156, 157]. При переходе в состояние с зарядовым упорядочением также происходит структурный фазовый переход: кристаллическая решетка меняется с орторомбической на моноклинную.

Впервые существование в манганите с «половинным» легированием $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ состояния зарядового упорядочения и антиферромагнитного порядка сложного типа, представляющего собой «зигзагообразные» цепочки (Рисунок 3.3а) и названного антиферромагнитным упорядочением SE типа, было показано методом дифракции нейтронов в 1950 году авторами работы [1]. Такая сложная магнитная структура связана с тем, что кроме зарядового упорядочения происходит так же орбитальное упорядочение, как показано на рисунке 3.3б [158].

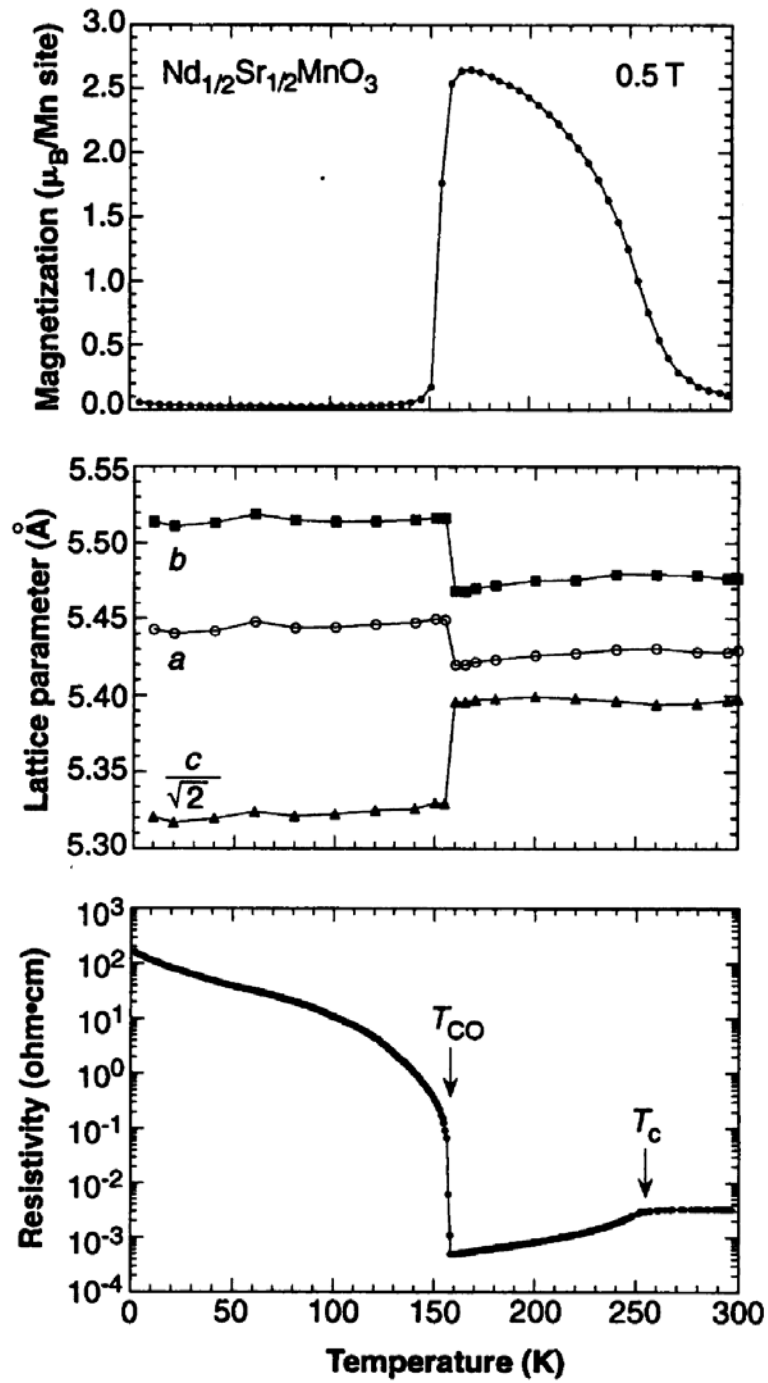


Рисунок 3.1. Температурные зависимости намагниченности, параметров решетки и электросопротивления монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [156].

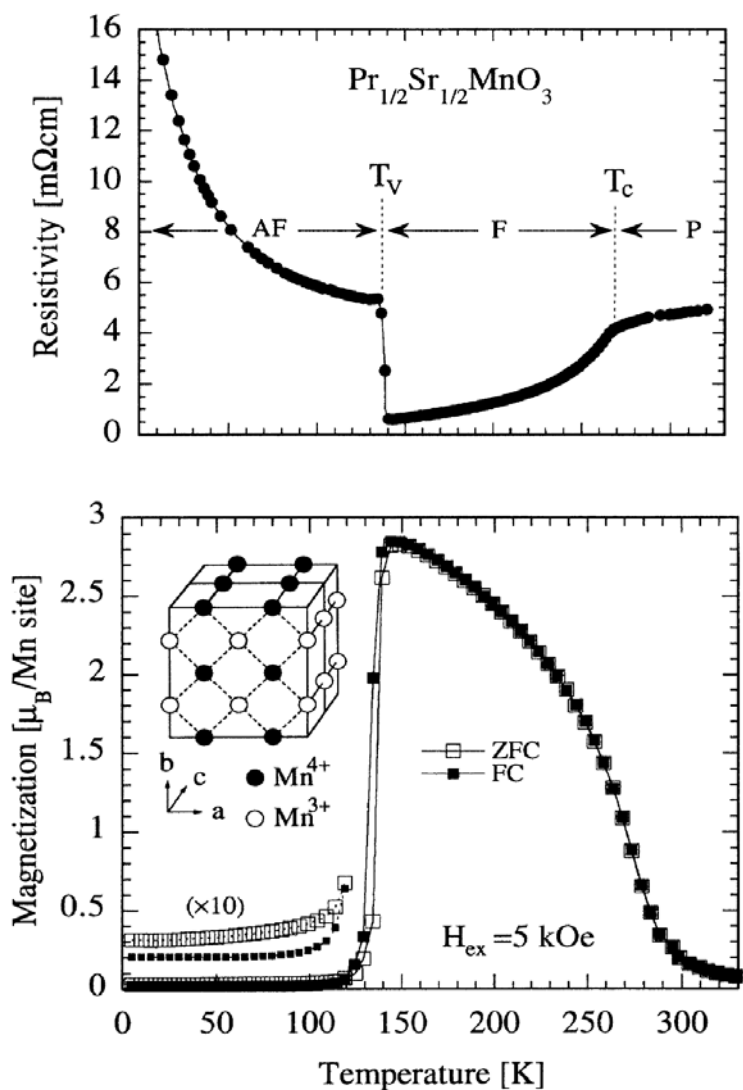


Рисунок 3.2. Температурные зависимости электросопротивления и намагниченности монокристалла $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [157].

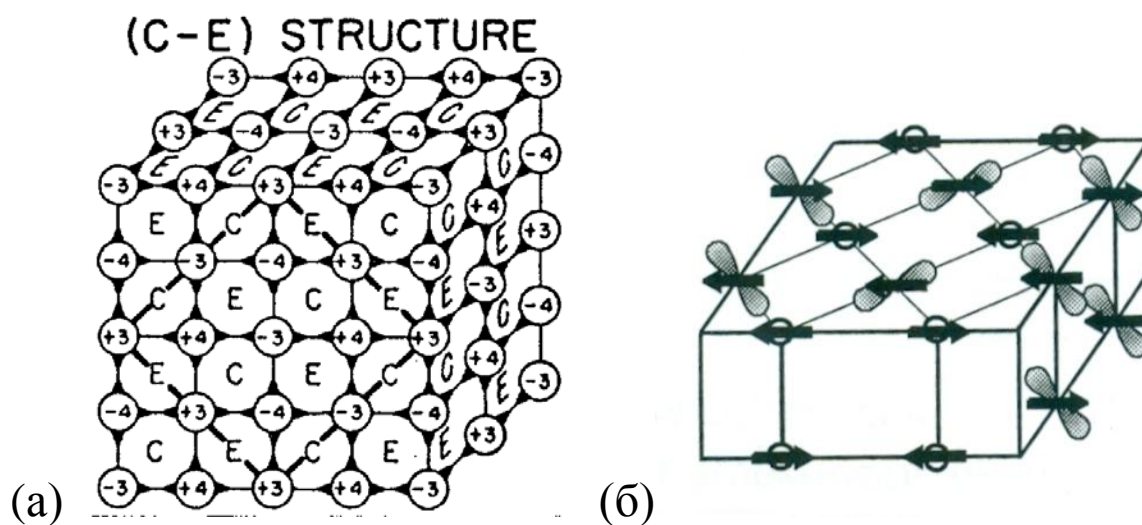
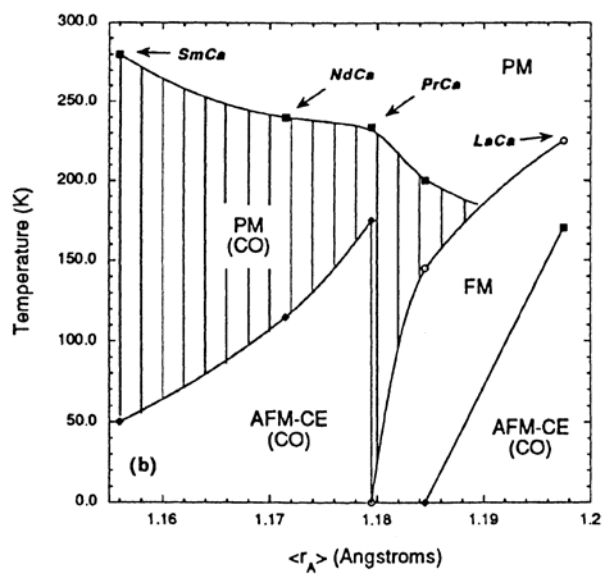


Рисунок 3.3. Схематическое изображение CE-антиферромагнитной структуры в манганитах $\text{Re}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$, взятые из [1] (а) и [158] (б).

Подробно транспортные и магнитные свойства манганитов с «половинным» легированием и их изменения при фазовом переходе в состояние с зарядовым упорядочением, изучались многими авторами (см, например, обзор [159] и ссылки в нем). Как отмечалось ранее, соотношение ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} является важным параметром, контролирующим существование и конкуренцию двойного обмена и сверхобмена, появление серии различных фазовых переходов, существование различных магнитных фаз в манганитах и изменение магнитотранспортных свойств. Однако имеются другие важные факторы – средний размер ионов в позиции редкоземельных элементов и несоответствие ионных радиусов редкоземельного и щелочноземельного ионов, приводящее к искажениям кристаллической решетки. В результате, в некоторых манганитах с $x=0.5$ фазовый переход в состояние с зарядовым упорядочением происходит при более высоких температурах, чем появление SE-антиферромагнитного упорядочения (рисунок 3.4а). К таким манганитам относятся манганиты с узкой зоной проводимости $Re_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Для другой группы манганитов с «половинным» легированием $Re_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, сначала наблюдается переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние, а затем при более низких температурах – переход в состояние зарядового упорядочения с антиферромагнитной структурой SE-типа (рисунок 3.4б). Наличие этих двух переходов приводит к тому, что для таких «широкозонных» манганитов характерно крупномасштабное разделение фаз: одновременное существование ферромагнитной металлической и антиферромагнитной зарядово-упорядоченной фаз в области между T_C и T_{CO} . Такое неоднородное состояние подтверждалось различными экспериментальными методами: из сопоставления данных намагниченности [160], по данным ядерного магнитного резонанса [42], нейтронной дифракцией [39], методом просвечивающей электронной микроскопии [161], а также методом оптической поляризационной микроскопии [45]. При этом переход из антиферромагнитного состояния с зарядовым упорядочением в ферромагнитное состояние при нагреве манганита характеризуется зарождением и ростом ферромагнитных зарядово-неупорядоченных (проводящих) областей внутри фазы с зарядовым упорядочением с последующей перколяцией ферромагнитных проводящих областей при $T \approx T_{CO}$ [45, 161].

При низких температурах в состоянии зарядового упорядочения в манганитах возникает зарядовая щель равная $E_g=0.1-0.3$ эВ [162, 163]. Сильная локализация носителей заряда в манганитах $Re_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ является следствием возникающих при зарядовом упорядочении искажений кристаллической решетки и образования решеточных поляронов. На существование поляронов в манганитах с половинным легированием указывалось при анализе транспортных данных (см, например, работы [164, 165]), а также при исследовании оптических свойств [166-170]. При этом было показано существование полос поглощения, связанных с

(a)



(б)

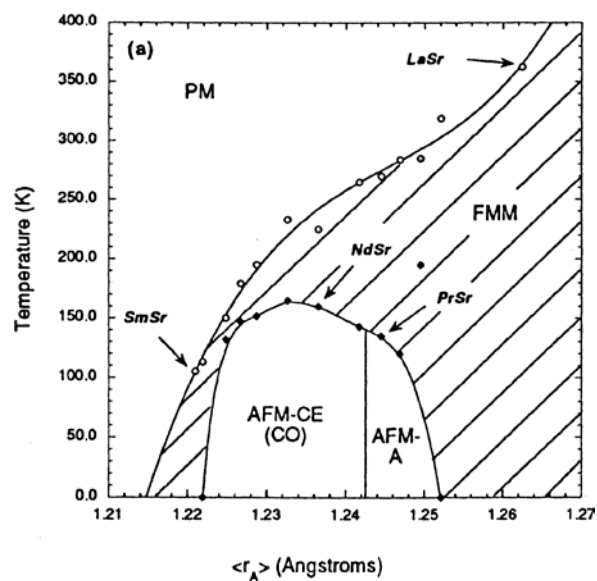


Рисунок 3.4. Фазовые диаграммы для манганитов $Re_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (а) и $Re_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (б), взятые из [159].

решеточными поляронами как в парамагнитном состоянии, так и в состоянии с зарядовым упорядочением.

Важно отметить, что состояние зарядового упорядочения, которое существует в узкой области концентраций вблизи $x=0.5$, может быть разрушено при незначительном изменении концентрации катионов $\Delta x = \pm 0.02$ или при отклонении от стехиометрии по кислороду [171], при приложении больших магнитных полей [157, 166, 172], высокого давления [173], в тонких пленках – за счет напряжений на границе пленка-подложка [174], а также при переводе в наносостояние [20-22, 175].

Несмотря на существенные отличия манганитов с «половинным» легированием, они имеют общие черты с дырочно-легированными манганитами: наличие перехода в металлическое ферромагнитное состояние в «широкозонных» манганитах, как это отмечалось выше, и существование эффекта колоссального магнитосопротивления в области температуры Кюри [176]. Это позволило нам предположить существование в таких манганитах эффекта магнитопротекания, который при этом может иметь особенности, отсутствующие в дырочно-легированных манганитах. Нами были исследованы монокристалл $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и крупноразмерные и наноразмерные порошки, полученные из этого монокристалла.

3.2. Магнитные, транспортные и оптические свойства $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

3.2.1. Магнитные свойства

Для понимания природы изменения свойств материала, в частности, манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, при переводе его в наносостояние, необходимо знать свойства исходного объемного материала. Поэтому нами в первую очередь были исследованы магнитные и транспортные свойства монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, из которого затем были получены нанопорошки [177]. На рисунке 3.5 показаны температурные зависимости намагниченности $M(T)$ монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, измеренные в магнитном поле $H=8$ кЭ и 17 кЭ. В зависимости $M(T)$ монокристалла наблюдается два фазовых перехода: при $T_C \approx 250$ К – переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние, в области $T \approx 130-150$ К – широкий гистерезис, связанный с переходом из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние с зарядовым упорядочением. Увеличение магнитного поля приводит к уменьшению величины ступеньки в области $T_{CO} \approx 130-150$ К, что согласуется с данными работы [157]. Фазовые переходы из

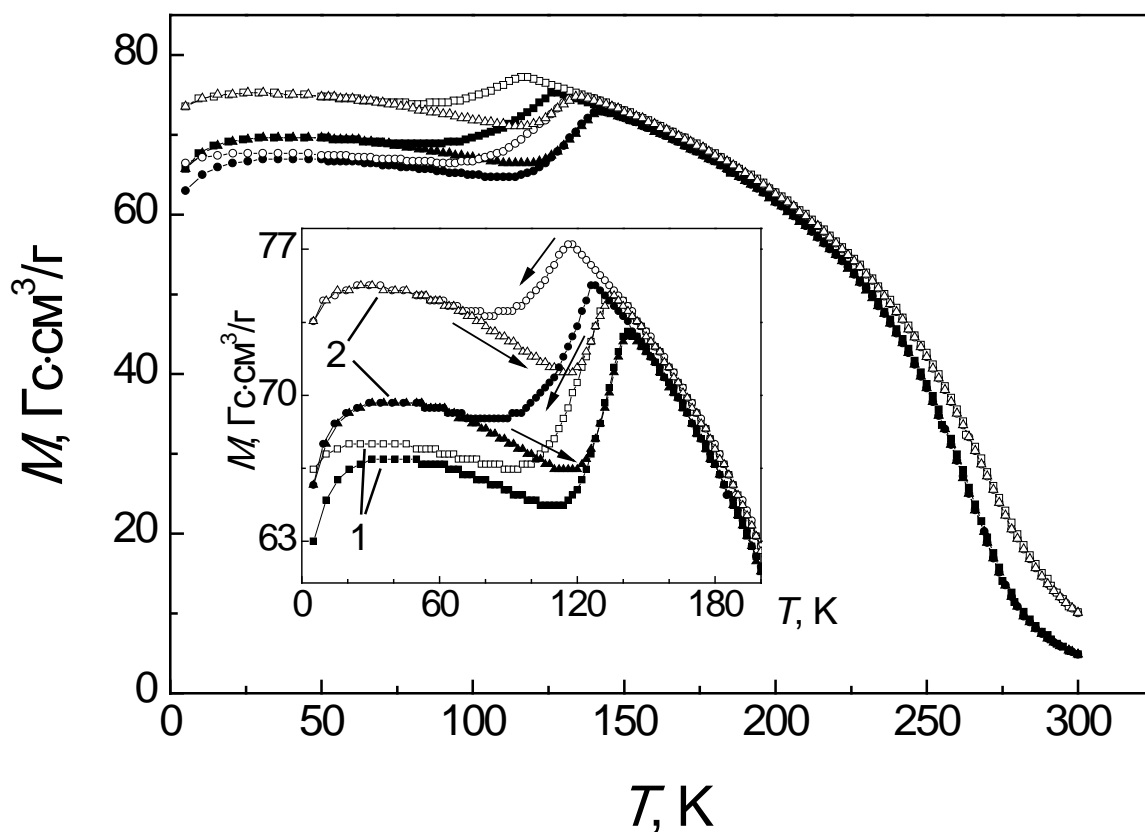


Рисунок 3.5. Температурные зависимости намагниченности монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, измеренные при двух значениях магнитного поля $H=8$ кЭ (темные символы) и $H=17$ кЭ (светлые символы). На вставке показана область температурного гистерезиса. Кривые 1 соответствуют режиму измерения после охлаждения без магнитного поля (ZFC), кривые 2 – измерению при охлаждении в магнитном поле (FC). Стрелками обозначено направление хода измерения для $M(T)$ в FC режиме.

парамагнитного в ферромагнитное состояние, а затем в антиферромагнитное состояние с зарядовым упорядочением проявляются и в температурной зависимости сопротивления и магнитосопротивления (рисунок 3.6).

В отличие от данных, представленных в работе [156] (рисунок 3.1), исследованный нами монокристалл $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ имеет отличную от нуля намагниченность и меньшую величину сопротивления при низких температурах, а так же менее резкий рост сопротивления при охлаждении ниже $T \approx T_{\text{CO}}$. Это может быть связано с некоторым отклонением состава нашего кристалла от стехиометрического в первую очередь по кислороду, содержание которого довольно трудно контролировать. Тем не менее, наши данные указывают на наличие состояния зарядового упорядочения при $T < 130\text{-}150$ К, однако доля этой фазы, возможно, меньше, чем в кристалле, исследованном в работе [156].

Поскольку, как следует из данных по сопротивлению, исследованный нами манганит $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ имеет высокую проводимость в области температур 80-300 К, получить спектры поглощения путем измерения прозрачности тонкой монокристаллической пластинки не представляло возможности. Поэтому для оптических исследований нами было использовано прессование порошка измельченного манганита, смешанного с порошком CsI (матрицей), который является прозрачным в ИК области. Ранее подобные композиты были нами использованы для изучения поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и La_xMnO_3 (см. параграф 2.2.1).

Рассмотрим, как меняются магнитные свойства $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при измельчении монокристалла до состояния крупнозернистого порошка с размером кристаллитов ~ 10 мкм. Максимальная величина намагниченности для крупнозернистого порошка уменьшается на 30% по сравнению с монокристаллом, хотя форма кривой $M(T)$ такая же, как и у монокристалла (рисунок 3.7). Переход в антиферромагнитное состояние с зарядовым упорядочением в крупнозернистом порошке начинается при более высоких температурах. Температурный гистерезис в $M(T)$ крупнозернистого порошка шире, чем в температурной зависимости намагниченности монокристалла. Уменьшение намагниченности порошка можно объяснить, предполагая, что относительный объем антиферромагнитной зарядово-упорядоченной фазы увеличивается, а ферромагнитной – уменьшается при размоле манганита. Значительное уменьшение намагниченности (почти в 2 раза) при $T=5$ К в магнитном поле $H < 90$ кЭ так же наблюдалось в размолотом поликристалле манганита $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{O}_3$ со средним размером частиц ~ 20 мкм по сравнению с исходным поликристаллом [178]. В работе [179] так же было обнаружено сильное уменьшение намагниченности поликристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при уменьшении размера зерна от 30 до 3 мкм. Как было показано в [178, 180], изменение магнитных и транспортных свойств манганитов в зависимости от размера зерна связаны с

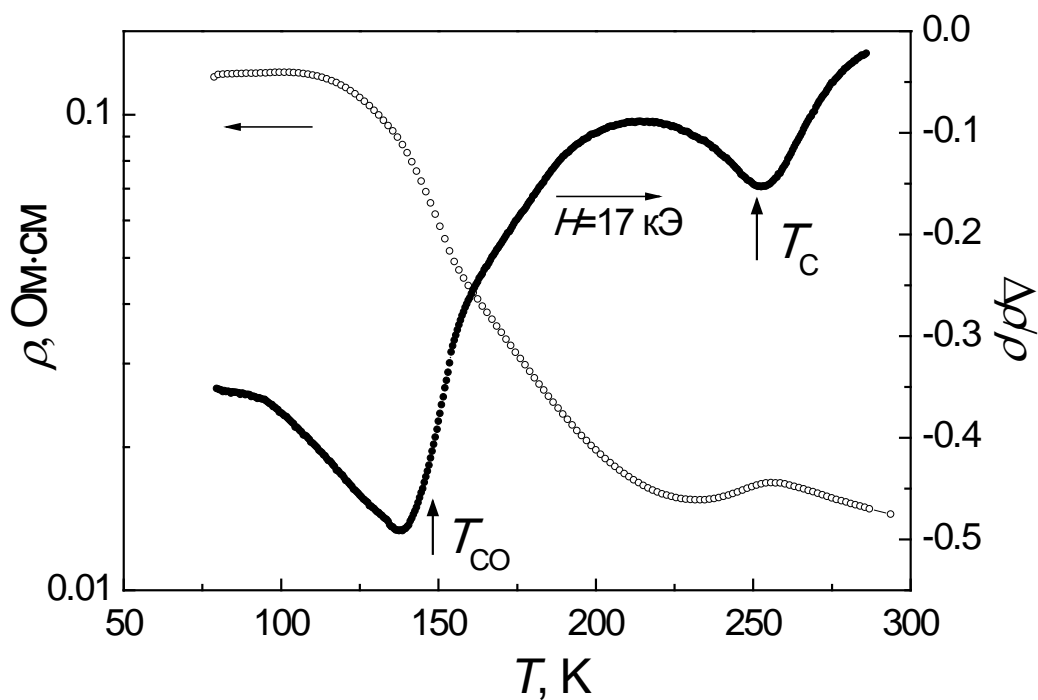


Рисунок 3.6. Температурные зависимости сопротивления и магнитосопротивления в поле $H=17$ кЭ монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, измеренные в режиме нагрева.

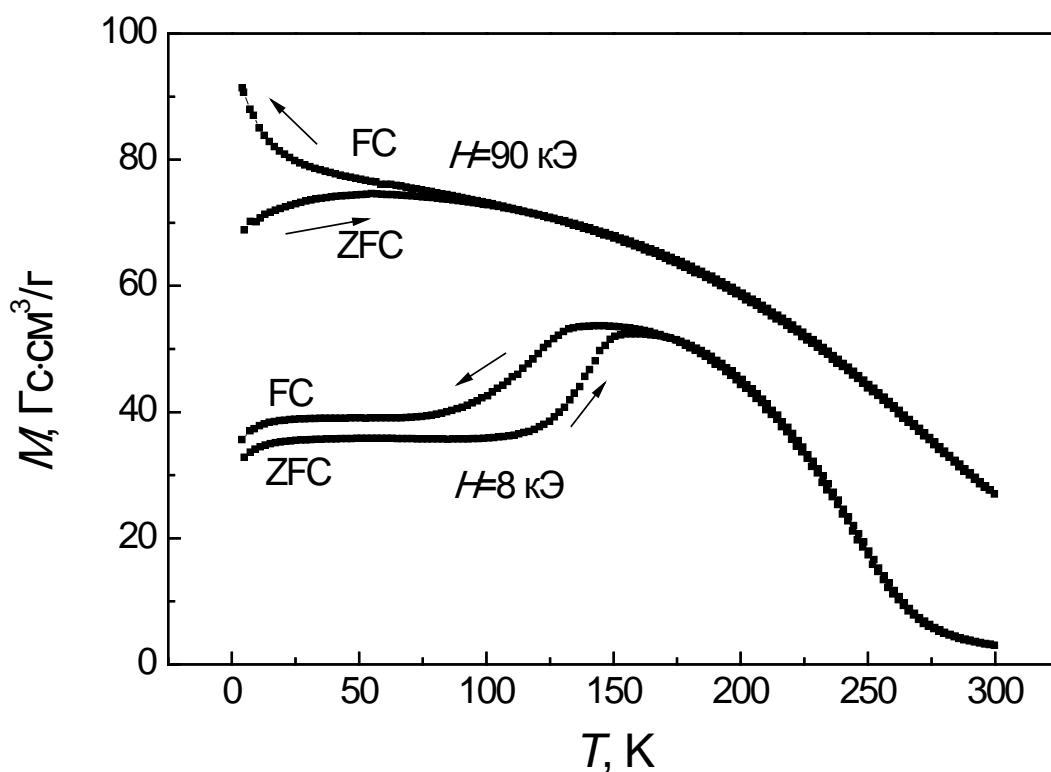


Рисунок 3.7. Температурные зависимости намагниченности крупнозернистого порошка $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, измеренные в магнитном поле $H=8$ кЭ и 90 кЭ.

мартенситной природой фазы с зарядовым упорядочением, что было подтверждено с помощью оптической поляризационной микроскопии [45].

В магнитном поле $H=90$ кЭ кривые $M(T)$ имеют другую форму, чем при $H=8$ кЭ (рисунок 3.7): намагниченность крупнозернистого порошка $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ постоянно растет с уменьшением температуры с более резким ростом в области ниже 30-50 К. На кривой $M(T)$, измеренной после охлаждения без магнитного поля, при низких температурах наблюдается небольшое уменьшение намагниченности. Ступенька на кривой $M(T)$, связанная с зарядовым упорядочением, исчезает как результат «плавления» зарядового упорядочения, т.е. перехода из фазы с СЕ антиферромагнитной моноклинной структурой и зарядовым упорядочением в ферромагнитную металлическую орторомбическую фазу под действием сильного магнитного поля. Метамагнитный переход в $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ранее наблюдался в работах [156, 163].

В большом магнитном поле в режиме охлаждения без поля магнитный момент крупнозернистого порошка при $T=5$ К составляет $3.55 \mu_B/\text{Mn}$ [177], что несколько больше, чем теоретическая величина $3.5 \mu_B/\text{Mn}$, полученная с учетом только ферромагнитного упорядочения спинов ионов Mn. Магнитный момент иона Nd^{3+} равен $3.62 \mu_B$ [181] и может давать вклад в намагниченность $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Очевидно, что сильное магнитное поле ($H=90$ кЭ) в режиме охлаждения в магнитном поле достаточно, чтобы установить ферромагнитное упорядочение спинов ионов Mn и Nd.

Изотермы кривых намагничивания $M(H)$ крупнозернистого порошка, измеренные при $T=5$ К, указывают на сложный характер магнитного состояния (рисунок 3.8). В целом, форма кривых $M(H)$ указывает на сосуществование двух вкладов: ферромагнитного, который обуславливает наличие петли гистерезиса, и антиферромагнитного, который определяет почти линейную зависимость намагниченности от величины магнитного поля при $H>20$ кЭ. Начальные кривые намагничивания в режиме охлаждения без магнитного поля лежат вне петли гистерезиса, что указывает на необратимые изменения в магнитном состоянии, т.е. на метамагнитный переход. Начало метамагнитного перехода хорошо видно на кривой $M(H)$ для крупнозернистого порошка при $H>70$ кЭ. Магнитного поля 90 кЭ не достаточно, чтобы метамагнитный переход завершился полностью. Похожее поведение полевых зависимостей намагниченности наблюдалось в манганите $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ [182].

Значение намагниченности при $H=90$ кЭ на кривых $M(H)$, измеренных в режиме охлаждения в магнитном поле, на 35% процентов выше, чем в режиме охлаждения без магнитного поля, что связано с увеличением доли ферромагнитной фазы при охлаждении в магнитном поле [183].

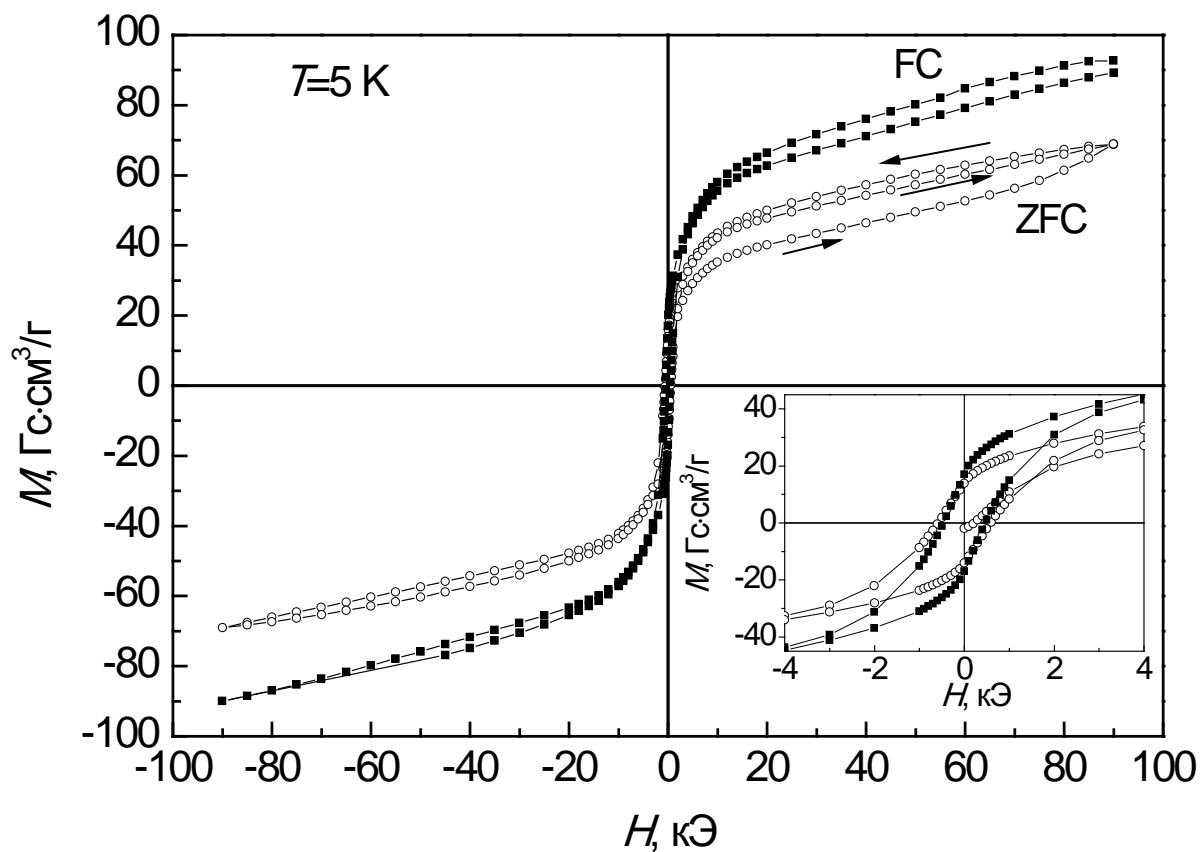


Рисунок 3.8. Полевая зависимость намагниченности крупнозернистого порошка $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при $T=5\text{ K}$ после охлаждения без магнитного поля (ZFC, светлые символы), и после охлаждения в магнитном поле (FC, темные символы). На вставках показана область слабых магнитных полей.

3.2.2. Оптические свойства $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

В литературе имеется ряд статей, посвященных изучению оптических свойств манганитов $Re_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ с зарядовым упорядочением [158, 166-170, 173, 184].

На рисунке 3.9 для примера показаны спектры отражения и оптической проводимости монокристалла $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, взятые из [167]. В целом, вид спектров отражения и оптической проводимости манганитов с половинным легированием, в частности, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, соответствует виду спектров дырочно-легированных манганитов с «оптимальным» легированием, в которых наблюдается металлический характер проводимости. При $T=300$ К и при $T=170$ К (т.е. в парамагнитном и ферромагнитном состоянии) в спектре отражения вблизи фононных полос, которые наблюдаются при $E < 0.1$ эВ, отражение достигает значения $R=0.6$ и уменьшается с ростом энергии до $R=0.2$ при $E=1.5$ эВ. Такой вид характерен для материалов с большой концентрацией носителей заряда. При $T=10$ К перед фононными полосами появляется минимум, что характерно для полупроводников.

В спектрах оптической проводимости в ферромагнитном состоянии наблюдается друдевский характер спектральных зависимостей, в парамагнитном состоянии величина проводимости при $\omega \rightarrow 0$ хотя и не нулевая, но выраженного роста σ с уменьшением энергии не наблюдается, а в состоянии зарядового упорядочения в спектрах оптической проводимости видна оптическая щель [167].

В диапазоне энергий ниже области фундаментального поглощения ($E < 1$ эВ) в спектрах поглощения монокристалла $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [168] наблюдается полоса, которая связывается с поглощением малыми поляронами (рисунок 3.10). При охлаждении ниже T_C полоса малого полярона меняется на когерентный вклад, связанный с взаимодействием света со свободными носителями заряда, и полосу, связанную с большими поляронами, а при дальнейшем понижении температуры до $T < T_{CO}$ когерентное поглощение исчезает из-за зарядового и орбитального упорядочения, в спектре появляется оптическая щель, а пик поглощения, связанный с прыжками малых поляронов, уменьшается [168].

Перейдем к рассмотрению оптических свойств $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в ближнем и среднем ИК диапазоне [185]. Как отмечалось выше, для изучения оптических свойств наш монокристалл $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ был измельчен до состояния крупнозернистого порошка, из которого был приготовлен оптический композит манганит-CsI. На рисунке 3.11 показаны спектры оптической плотности $D(\lambda)$ композитов, содержащих крупнозернистый порошок $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, измеренные при комнатной температуре, т.е. в парамагнитном состоянии,

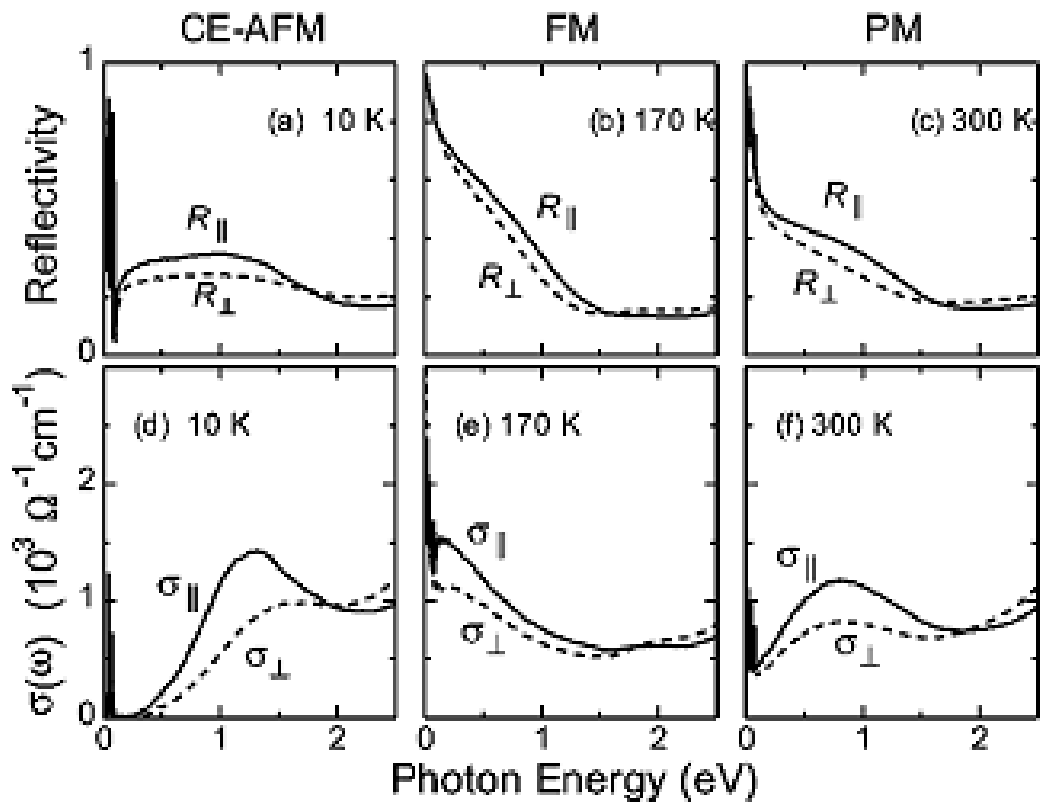


Рисунок 3.9. Спектры отражения и оптической проводимости $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при различных температурах, измеренные вдоль различных кристаллографических осей [167].

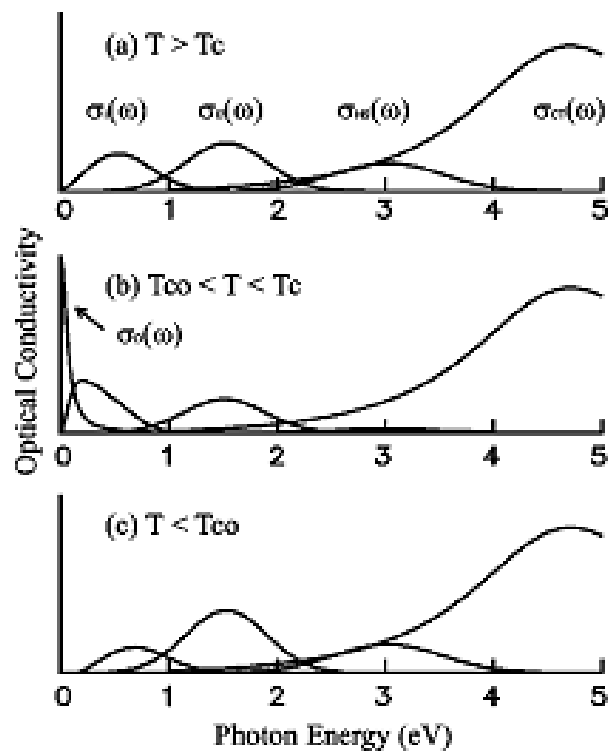


Рисунок 3.10. Схематическая диаграмма оптической проводимости при различных температурах [168].

и при $T=80$ К, т.е. в антиферромагнитном зарядово-упорядоченном состоянии. В спектрах $D(\lambda)$ имеются полосы поглощения. Подгонка экспериментальных кривых свидетельствует, что данные спектры хорошо описываются суперпозицией трех гауссовых пиков. На рисунке 3.11 для примера показаны результаты подгонки спектра $D(\lambda)$, измеренного при комнатной температуре. Положение этих пиков не меняется с температурой.

Полосы поглощения в средней ИК области в легированных манганитах обнаруживались нами ранее в спектрах поглощения монокристаллов манганитов со слабым дырочным легированием [76, 107] (см. параграф 2.2) и в рамках модели фазы полярных центров [78] связывались с внутрицентровыми переходами внутри дырочных и электронных кластеров MnO_6^{8-} и MnO_6^{10-} , а также с туннелированием носителей заряда между этими центрами. В спектре оптической плотности композита с крупнозернистым порошком $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ полосы при $\lambda=9$ мкм ($E\approx 0.14$ эВ) и 2.5 мкм (0.5 эВ) могут быть связаны с переходами в дырочных и электронных центрах, соответственно, а полоса при $\lambda=4.5$ мкм ($E\approx 0.25$ эВ) – с переносом заряда между этими центрами. Полоса поглощения при $E=0.6$ эВ ранее наблюдалась в спектре оптической проводимости монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в работе [168] и была связана с поглощением малыми поляронами, однако две другие полосы не наблюдались. Возможно, это связано с тем, что спектры оптической проводимости были получены из спектров отражения после преобразований Крамерса-Кронига. Указание на поляронный характер полосы поглощения в ИК области, сделанное в [168], не противоречит предложенной нами интерпретации, поскольку, как уже отмечалось ранее, электронные состояния полярных (дырочных и электронных) центров MnO_6^{8-} и MnO_6^{10-} определяются электрон-вибронным взаимодействием и, следовательно, эти центры могут рассматриваться как поляроны [78, 82].

Как видно из рисунка 3.11, охлаждение приводит к увеличению коэффициента поглощения. Это наиболее наглядно демонстрирует температурная зависимость пропускания света $t(T)$, измеренная при $\lambda=6$ мкм ($E=0.2$ эВ) (рисунок 3.12). Температурные зависимости пропускания, измеренные при других длинах волн из спектрального интервала 1 – 13 мкм, имеют такой же характер.

Видно, что в области температур 250-300 К пропускание увеличивается при охлаждении и затем уменьшается при $T<250$ К. Температурная зависимость пропускания коррелирует с температурной зависимостью сопротивления монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в области температур выше зарядового упорядочения $T_{\text{CO}}=150$ К (см. рисунок 3.6), однако при охлаждении ниже 150 К сопротивление возрастает, а пропускание продолжает уменьшаться. Напомним, что подобное расхождение в поведении температурных зависимостей сопротивления и пропускания наблюдается в дырочно-легированных манганитах и объясняется

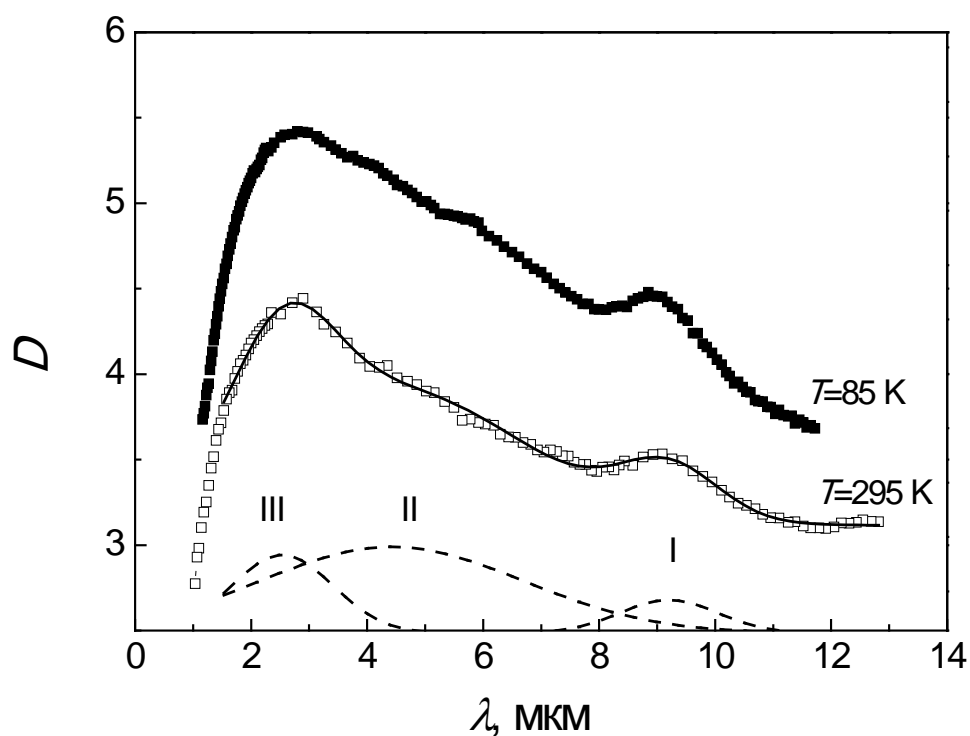


Рисунок 3.11. Спектры оптической плотности композита, содержащего крупнозернистый порошок $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, измеренные при $T=295$ К (светлые символы) и при $T=80$ К (темные символы). Пунктирными линиями показаны гауссовы пики, найденные в результате подгонки экспериментального спектра (сплошная черная линия) при $T=295$ К.

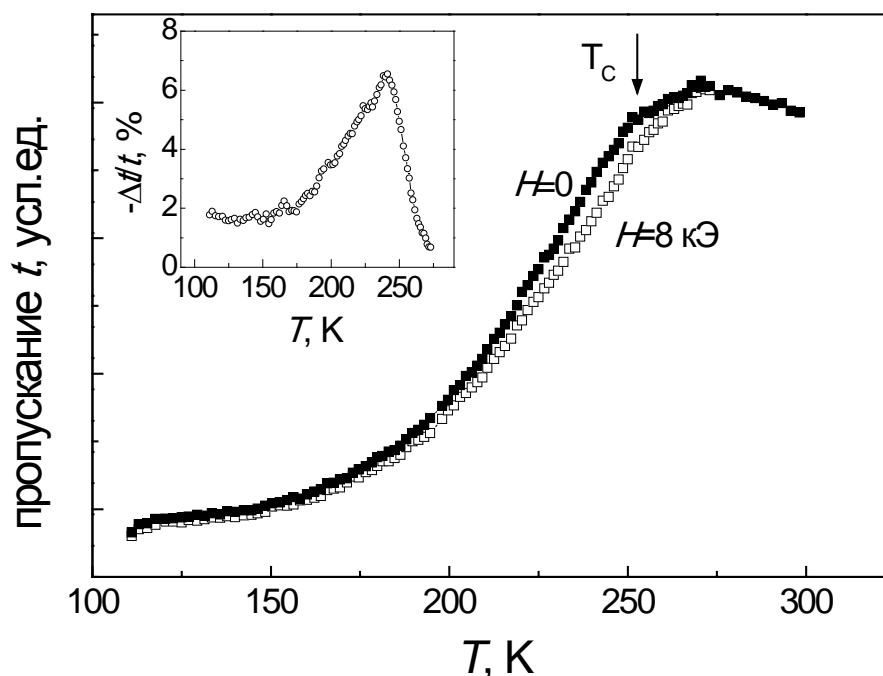


Рисунок 3.12. Температурные зависимости пропускания света для композита, содержащего крупнозернистый порошок $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, измеренные при $\lambda=6$ мкм без магнитного поля (темные символы) и в магнитном поле $H=8$ кЭ (светлые символы). На вставке – температурная зависимость магнитопротекания в поле $H=8$ кЭ.

существованием ферромагнитных «металлических» областей в антиферромагнитной полупроводниковой матрице (см. параграф 2.2). Неоднородное зарядовое и магнитное состояние $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ так же наблюдалось другими авторами методом дифракции нейтронов [39] и просвечивающей электронной микроскопии [161].

Магнитное поле оказывает влияние на зарядовую подсистему $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и других манганитов с «половинным» легированием. При приложении больших магнитных полей это влияние выражается в разрушении зарядового упорядочения и переходе из антиферромагнитного изолирующего состояния в ферромагнитное металлическое при низких температурах [156]. В оптических спектрах это проявляется в виде исчезновения оптической щели в спектре оптической проводимости и появления друдевского вклада [166].

В случае небольших магнитных полей ($H=8$ кЭ) приложение магнитного поля приводит к уменьшению интенсивности света, прошедшего через образец, – эффекту магнитопротекания (вставка на рисунке 3.12), который достигает по абсолютной величине $\sim 7\%$ при $T=240$ К, т.е. вблизи температуры Кюри крупнозернистого порошка $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, и затем уменьшается при охлаждении. Существование эффекта магнитопротекания с максимумом при $T \approx T_C$ является общей чертой дырочно-легированных манганитов (см. параграф 2.5 и [107, 142-144, 146, 147, 149, 186]), и связано с увеличением относительного объема ферромагнитной металлической фазы.

На рисунке 3.13 показан спектр магнитопротекания $\Delta t/t(\lambda)$ для композита с крупнозернистым порошком при температуре, соответствующей наибольшему значению магнитопротекания (вблизи температуры Кюри). Видно, что магнитопротекание отрицательно во всем спектральном диапазоне $\lambda > 1.5$ мкм (на рисунке 3.13 показано магнитопротекание, умноженное на -1), а при $\lambda < 1.5$ мкм наблюдается смена знака магнитопротекания. Магнитопротекание имеет наибольшие значения в диапазоне 6-10 мкм, а затем уменьшается при $\lambda > 10$ мкм. Видно, что спектр магнитопротекания для данного образца может быть представлен как суперпозиция двух гауссовых пиков, один из которых имеет максимум при $\lambda \approx 4$ мкм, а второй – при 10 мкм. На рисунке 3.13 данные пики показаны пунктирной линией, а результат подгонки – сплошной линией. Сравнивая эти данные с результатами подгонки спектров оптической плотности (рисунок 3.11), мы можем сделать вывод о том, что спектр магнитопротекания определяется увеличением интенсивности полос поглощения в среднем ИК диапазоне под действием магнитного поля. Это связано с увеличением числа дырочных и электронных центров и с увеличением относительного объема «металлических» областей за счет ферромагнитного упорядочения спинов на соседних с данными «металлическими» областями узлах. Полоса, связанная с электронным центром MnO_6^{10-} не видна в спектре магнитопротекания из-за конкуренции с положительным вкладом,

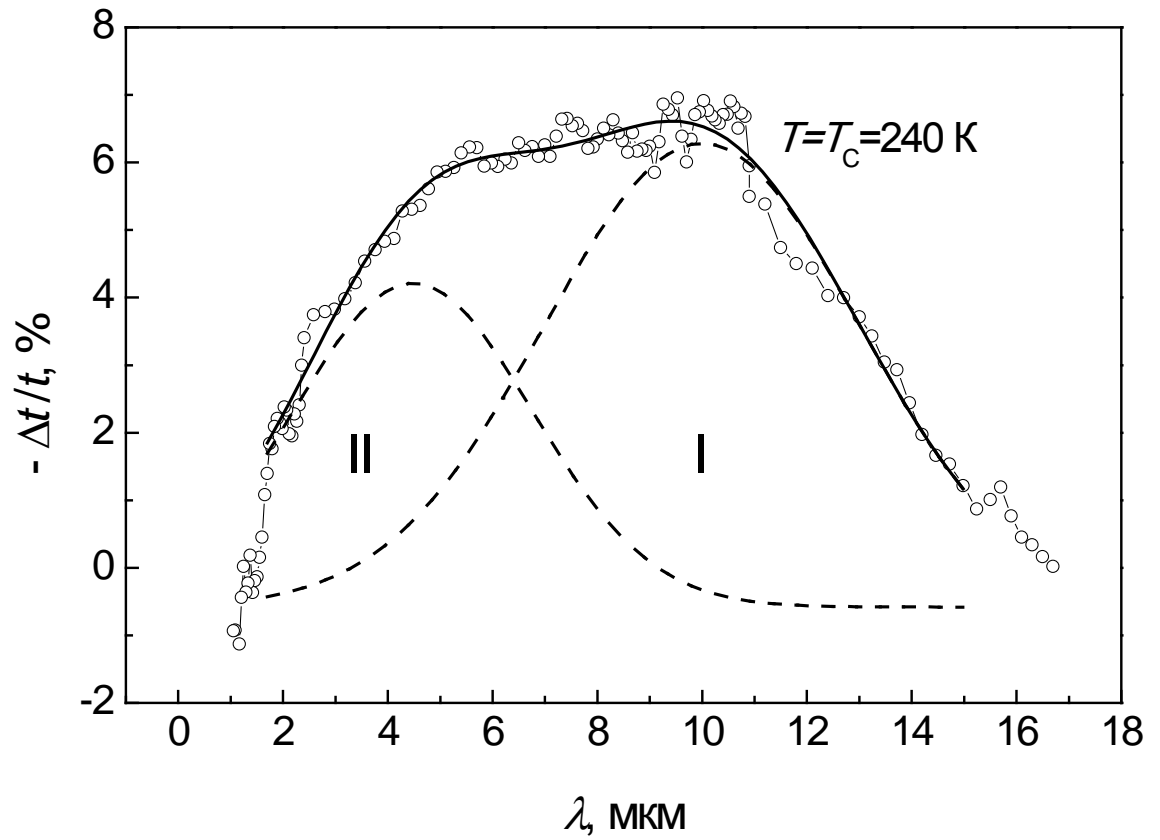


Рисунок 3.13. Спектр магнитопропускания для композита с крупнозернистым порошком $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, измеренный вблизи температуры Кюри, (светлые символы) и результат подгонки спектра суммой двух гауссовых пиков (линии).

обусловленным изменением зонной структуры. Такое положительное магнитопропускание в видимом и ближнем ИК диапазоне наблюдалось в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [187].

При изучении спектров оптической проводимости, полученных из спектров отражения монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, было показано, что ширина оптической щели в состоянии зарядового упорядочения в данном манганите зависит от способа получения оптической поверхности [188]. В случае, когда поверхность монокристалла была отполирована алмазными пастами, величина E_g составляла ~ 0.1 эВ, тогда как для образца с поверхностью, полученной сколом монокристалла, ширина оптической щели оказалась не менее 0.5 эВ. Это указывает на то, что беспорядок на поверхности кристалла манганита может приводить к нарушению зарядового упорядочения [188].

Еще сильнее влияние нарушенной поверхности на зарядово-упорядоченное состояние проявляется при переводе манганитов в наносостояние. Недавние исследования наноразмерных манганитов с половинным легированием показали, что уменьшение зерна до размера, соответствующего наносостоянию, дестабилизирует зарядовое упорядочение, температура перехода в зарядово-упорядоченное состояние уменьшается с уменьшением размера зерна, и зарядовое упорядочение дальнего порядка исчезает при уменьшении размера зерна менее 40 нм. Вследствие этого появляется ферромагнитное поведение вместо антиферромагнитного при низких температурах и, что наиболее интересно, наблюдается большое по величине магнитосопротивление в наночастицах в магнитном поле менее 100 кЭ [20-22]. Такое изменение свойств манганитов в наносостоянии указывает на возможность обнаружения новых свойств и эффектов, в том числе оптических, которые могут иметь перспективы практического применения. В связи с этим, нами были исследованы магнитные и оптические свойства манганита с «половинным» легированием $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, который был переведен в наносостояние [177, 185].

3.3. Влияние наносостояния на магнитные и оптические свойства $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

3.3.1. Получение и аттестация нанопорошков манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Наноструктурирование манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ проводилось с помощью размола исходного монокристалла в шаровой вибромельнице в течение 2, 5 и 8 часов. Размер кристаллитов $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа

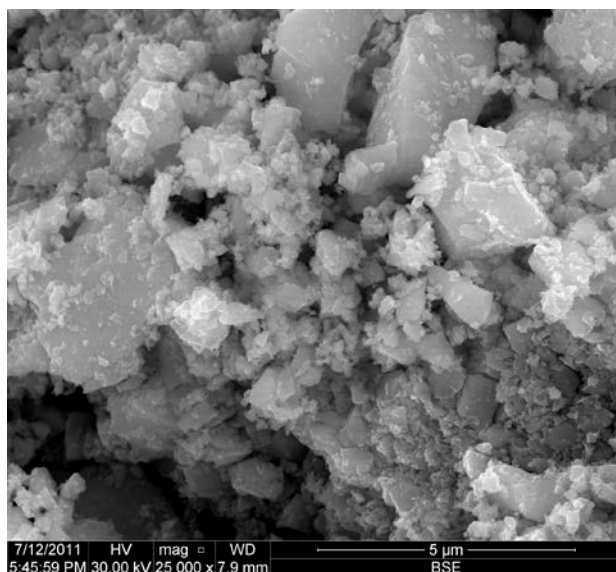
Inspect F (FEI). На рисунке 3.14 показаны изображения электронного микроскопа порошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, размолотых в течение 2, 5 и 8 часов. Видно уменьшение размеров частиц с увеличением времени размола. Минимальный размер частиц порошка манганита после размола в течение 5 и 8 часов близки, т.е. процесс фрагментации достиг насыщения. Однако, при размоле в течение 8 часов количество крупных кристаллитов меньше, чем при размоле в течение 5 часов. Распределение частиц по размерам было определено с использованием программного пакета открытого доступа ImageJ [46]. Максимум распределения размеров частиц для порошка, размолотого в течение 8 часов, соответствовал 75 нм. Кроме того, была проведена обработка дифрактограмм порошков размолотого $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ с помощью программы FullProff-2009 [189]. В результате было определено, что для порошка, размолотого в течение 8 часов, области когерентного рассеяния составили ~ 20 нм, а величина микродеформации - $\sim 1\%$.

3.3.2. Магнитные свойства нанопорошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

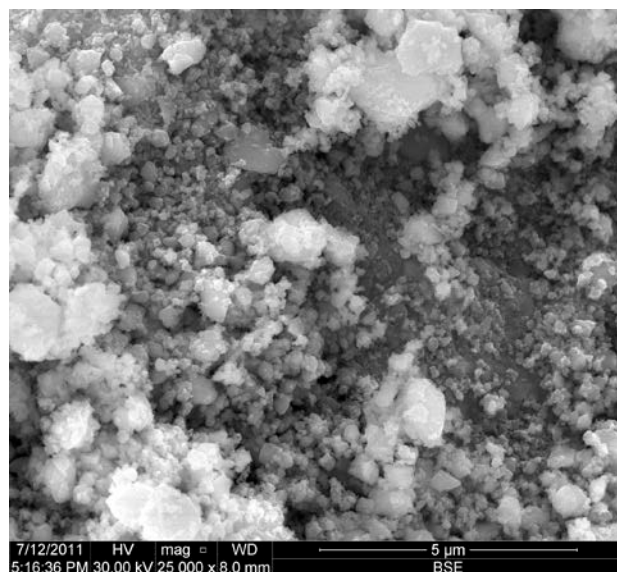
На рисунке 3.15 показаны температурные зависимости намагниченности нанопорошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в сравнении с данными для крупнозернистого порошка, измеренные в поле $H=8$ кЭ и 90 кЭ. Уменьшение размера зерна размолотого порошка $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ приводит к уменьшению намагниченности. В отличие от крупнозернистого порошка, для порошков, полученных после размола в течение 5 и 8 часов, скачок намагниченности на кривой $M(T)$ ниже $T_{\text{CO}} \approx 150$ К, связанный с зарядовым упорядочением, исчезает, и намагниченность остается практически постоянной в широком температурном интервале. Кроме того, разница между значениями намагниченности, измеренной в режиме охлаждения без поля (ZFC) и в режиме охлаждения в магнитном поле (FC), уменьшается.

В целом, температурная зависимость намагниченности нанопорошков может быть описана суперпозицией антиферромагнитного и ферромагнитного вкладов, которые зависят от размера частиц и меняются при приложении внешнего магнитного поля. Необходимо отметить, что порошки, полученные с помощью размола в вибрмельнице, являются смесью зерен субмикронного размера и наночастиц (см. рисунок 3.14).

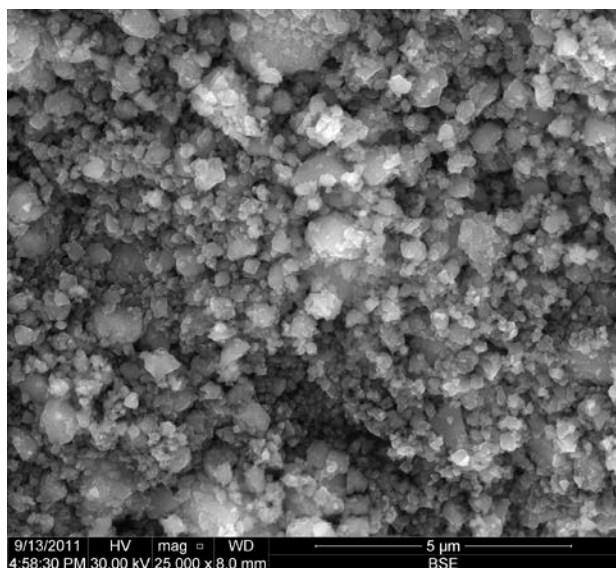
Изотермы кривых намагничивания $M(H)$ нанопорошков, измеренные при $T=5$ К, указывают на сложный характер магнитного состояния (рисунок 3.16) так же как и для крупнозернистого порошка, т.е. на сосуществование ферромагнитного и антиферромагнитного вкладов. Значение намагниченности при $H=90$ кЭ на кривых $M(H)$, измеренных в режиме охлаждения в магнитном



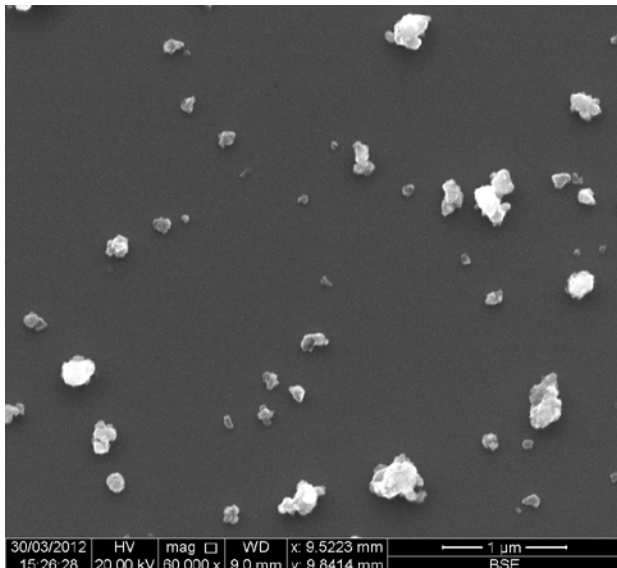
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.14. Изображения порошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа, после размола в вибрмельнице в течение 2 часов (а), 5 часов (б) и 8 часов (в, г). Изображение (г) получено после обработки порошка, размолотого в течение 8 часов, ультразвуком.

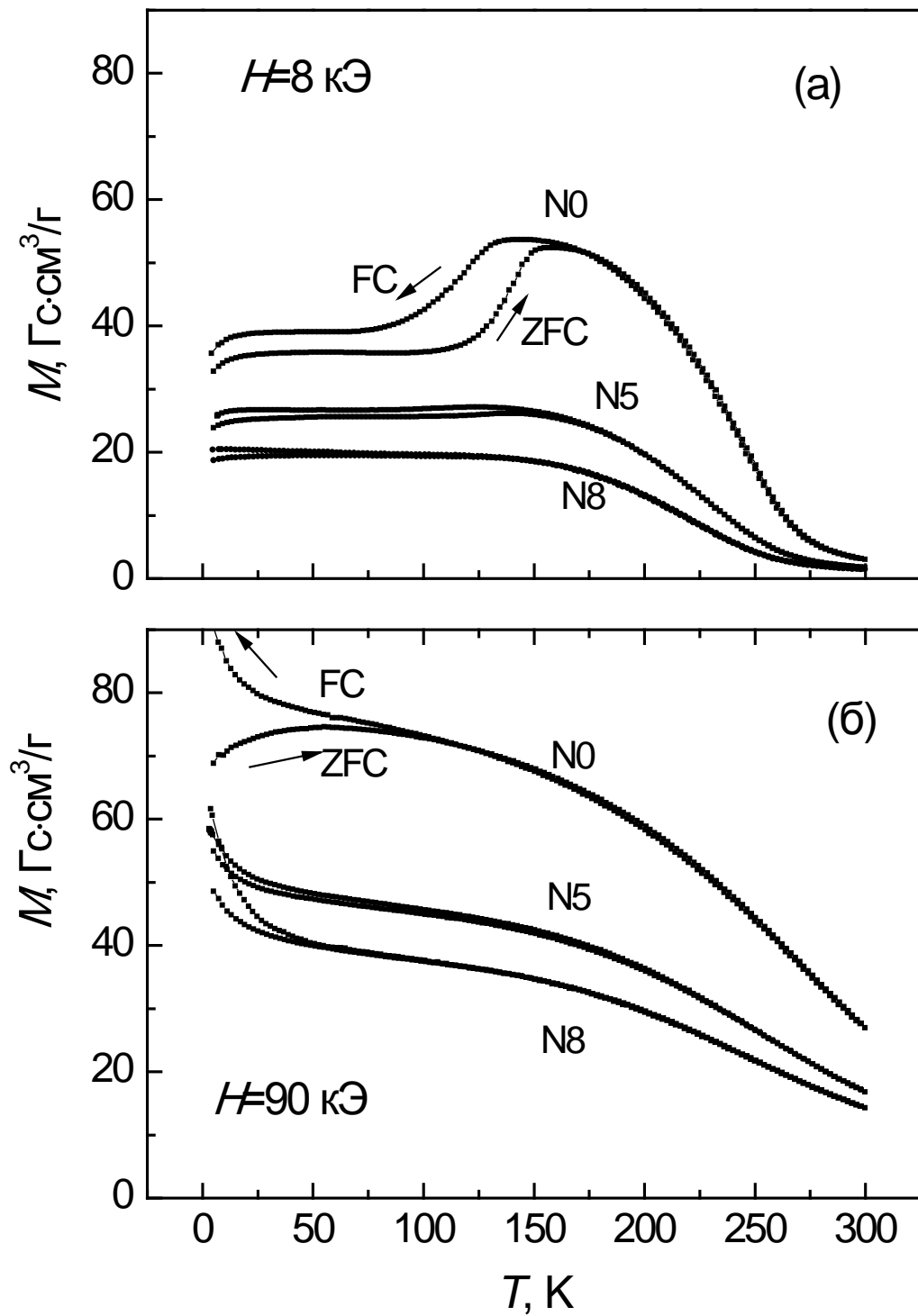


Рисунок 3.15. Температурные зависимости намагниченности nano-порошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, полученных размолотом в течение 5 часов (N5) и 8 часов (N8), измеренные в магнитном поле $H=8$ кЭ (а) и 90 кЭ (б), в сравнении с $M(T)$ крупнозернистого порошка (N0).

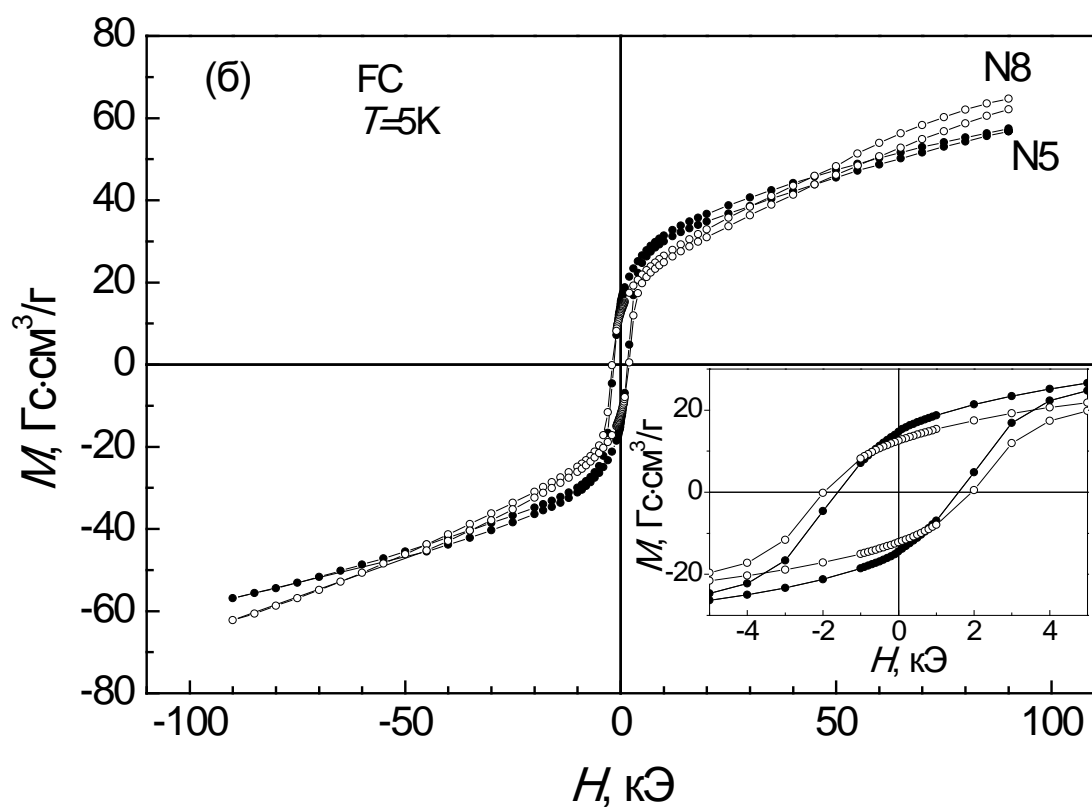
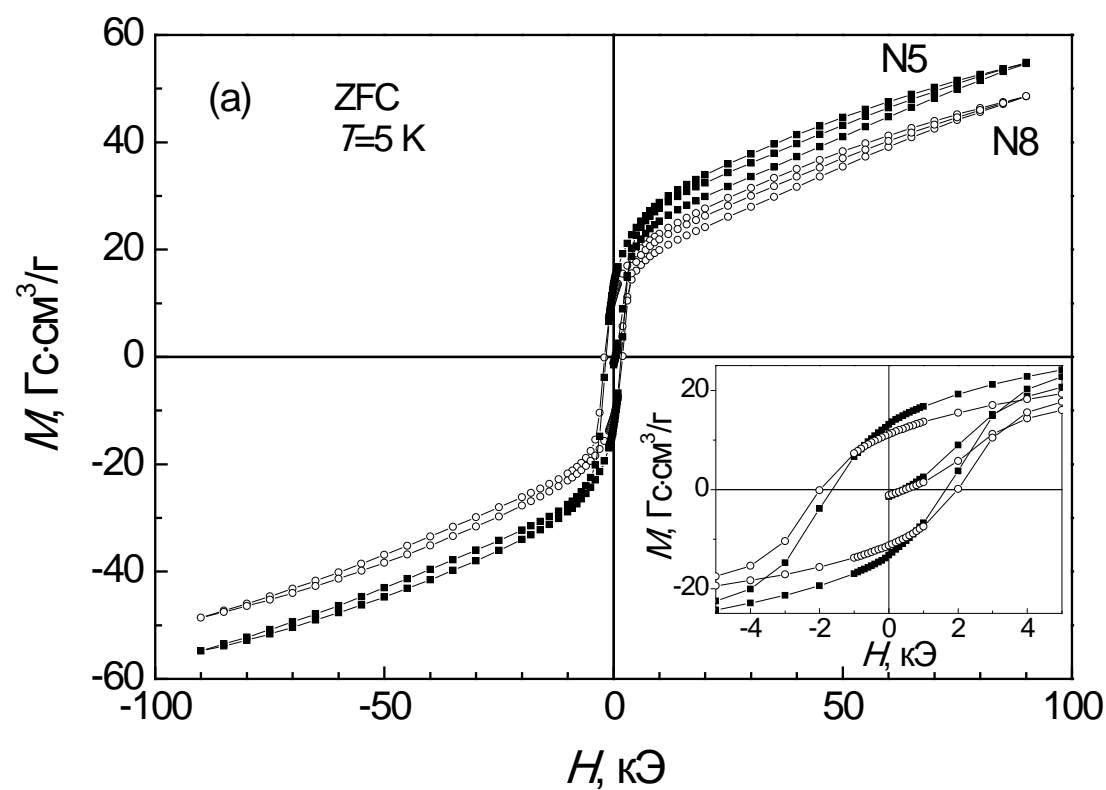


Рисунок 3.16. Петли гистерезиса при $T=5\text{ K}$ после охлаждения без магнитного поля (а), и после охлаждения в магнитном поле (б) для nano-порошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, размолотых в течение 5 и 8 часов (N5 и N8, соответственно). На вставках показаны области слабых магнитных полей.

поле, на 18% процентов выше, чем в режиме охлаждения без магнитного поля, что связано с увеличением доли ферромагнитной фазы при охлаждении в магнитном поле [183].

При уменьшении среднего размера частиц коэрцитивная сила увеличивается от $H_c=0.6$ кЭ для крупнозернистого порошка до $H_c=1.6$ кЭ и 2 кЭ для порошков, размолотых в течение 5 и 8 часов, соответственно. Для наноразмерных порошков $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ величина коэрцитивной силы почти не зависит от способа охлаждения образца (в магнитном поле или без поля), а для крупнозернистого порошка коэрцитивная сила H_c после охлаждения в магнитном поле – ниже. Зависимость значения H_c от среднего размера частиц типична для малых многодоменных частиц выше их критического размера (см, например, [190]). Для частиц с меньшим размером относительный вклад поверхности частиц выше.

На рисунке 3.17 показаны кривые намагничивания и петли гистерезиса порошка $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, размолотого в течение 8 часов, измеренные в режиме охлаждения в магнитном поле при различных температурах ($T=5$ К, 100 К и 150 К). Видно, что наклон изотерм, измеренных при $T=100$ К и 150 К, меньше, чем у изотермы, измеренной при $T=5$ К. Петли гистерезиса при $T=100-150$ К намного уже по сравнению с петлей при $T=5$ К ($H_c=0.2$ кЭ, 0.3 кЭ и 2 кЭ при $T=150$ К, 100 К и 5 К, соответственно). Эти особенности, в основном, обусловлены разделением фаз, т.е. сосуществованием ферромагнитной и антиферромагнитной фаз в $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние происходит ниже 150 К, и, соответственно, объем антиферромагнитной фазы в ядре наночастицы порошка, размолотого в течение 8 часов, увеличивается за счет уменьшения ферромагнитной фазы при охлаждении.

3.3.3 Оптические свойства и магнитопропускание композитов с нанопорошками

$Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

При переводе манганита $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в наносостояние происходят следующие изменения оптических свойств. В спектре оптической плотности $D(\lambda)$ (рисунок 3.18) в коротковолновой области происходит существенное увеличение поглощения по сравнению со спектром $D(\lambda)$ композита с крупнозернистым порошком. Это может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, высокая дефектность нанопорошка после размола в шаровой вибромельнице может приводить к размытию края фундаментального поглощения и его сдвигу в область больших длин волн, как это имело место, например, в наноструктурированном CuO [191]. Во-вторых, увеличение высокоэнергетического поглощения может быть связано с увеличением

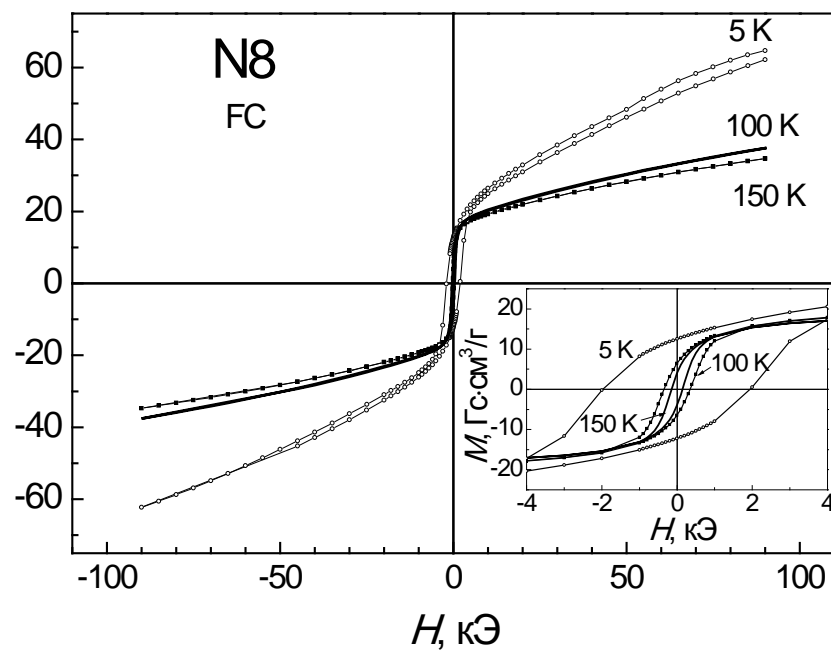


Рисунок 3.17 Кривые намагничивания $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, размолотого в течение 8 часов, измеренные при различных температурах после охлаждения в магнитном поле. На вставке – петли магнитного гистерезиса.

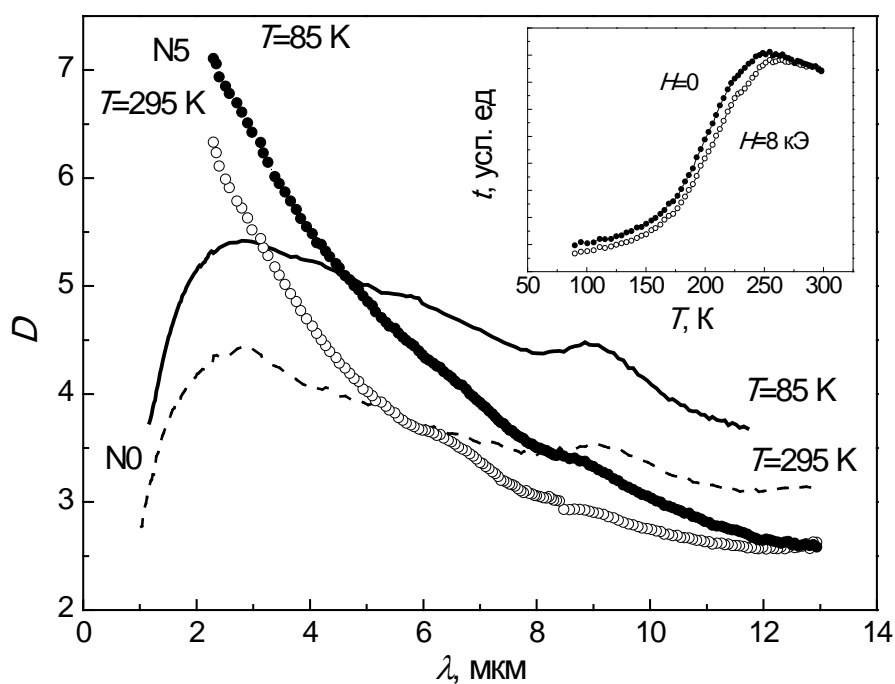


Рисунок 3.18. Спектры оптической плотности композита, содержащего нанопорошок $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (N5), измеренные при $T=295$ К и при $T=80$ К (символы). Линиями для сравнения показаны спектры оптической плотности композита с крупнозернистым порошком (N0). На вставке показана температурная зависимость пропускания света для композита, содержащего нанопорошок $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, измеренная при $\lambda=6$ мкм ($E=0.2$ эВ) без магнитного поля и в магнитном поле $H=8$ кЭ.

интенсивности полосы поглощения при ~ 2.5 мкм из-за увеличения числа электронных центров MnO_6^{10-} в результате частичного восстановления манганита. Восстановление частиц манганитов после размолла в шаровой вибромельнице было обнаружено так же в LaMnO_3 в работе [192].

Охлаждение приводит к увеличению поглощения (рисунок 3.18), и температурная зависимость пропускания света, измеренная при $\lambda=6$ мкм ($E=0.2$ эВ), имеет такой же вид, что и для крупнозернистого $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (вставка на рисунке 3.18, рисунок 3.12).

Отличие свойств нанопорошков $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ обнаруживается в температурной зависимости магнитопротекания (рисунок 3.19). Уменьшение размера зерна порошка манганита в результате размолла в шаровой вибромельнице в течение 2 и 5 часов приводит к существенному изменению в температурной зависимости магнитопротекания в сравнении с данными для композита с крупнозернистым порошком. Максимум магнитопротекания смещается в область более низких температур, величина магнитопротекания в области максимума увеличивается, а в области низких температур появляется отличное от нуля магнитопротекание. Наибольшая величина магнитопротекания наблюдается в композите, содержащем порошок, размолотый в течение 5 часов: $\sim 9\%$ в области максимума $\Delta t/t(T)$ и $\sim 7\%$ в области $T=80$ К. После размолла в течение 8 часов магнитопротекание в целом уменьшается, максимум в районе $T=200$ К исчезает, но величина магнитопротекания при низких температурах остается достаточно высокой.

Большое по величине магнитопротекание в области температур ниже T_C наблюдается впервые. Очевидно, что существование низкотемпературного вклада магнитопротекания является особенностью наносостояния манганита с двумя магнитными фазовыми переходами и зарядовым упорядочением. Оно может объясняться модификацией сложного магнитного состояния при переходе от объемного материала к наноструктурированным образцам. Отметим, что подобное ненулевое магнитопротекание при низких температурах не наблюдалось нами в композите, содержащем нано-размерный порошок $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и приготовленном по той же методике. Это связано с тем, что в данном манганите имеет место только один фазовый переход – фазовый переход первого рода из парамагнитного полупроводникового состояния в ферромагнитное металлическое, с которым связано гигантское магнитопротекание [143].

Мы полагаем, что пик магнитопротекания в композитах с нанопорошком $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в основном определяется эффектом магнитопротекания, происходящем внутри ядра наночастиц при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Сдвиг максимума магнитопротекания в область более низких температур согласуется с магнитными данными, которые указывают на уменьшение температуры Кюри (рисунок 3.15). Ниже $T=220$ К носители заряда начинают локализоваться, как видно из температурной зависимости электросопротивления (рисунок 3.6), что связано с переходом из ферромагнитного в

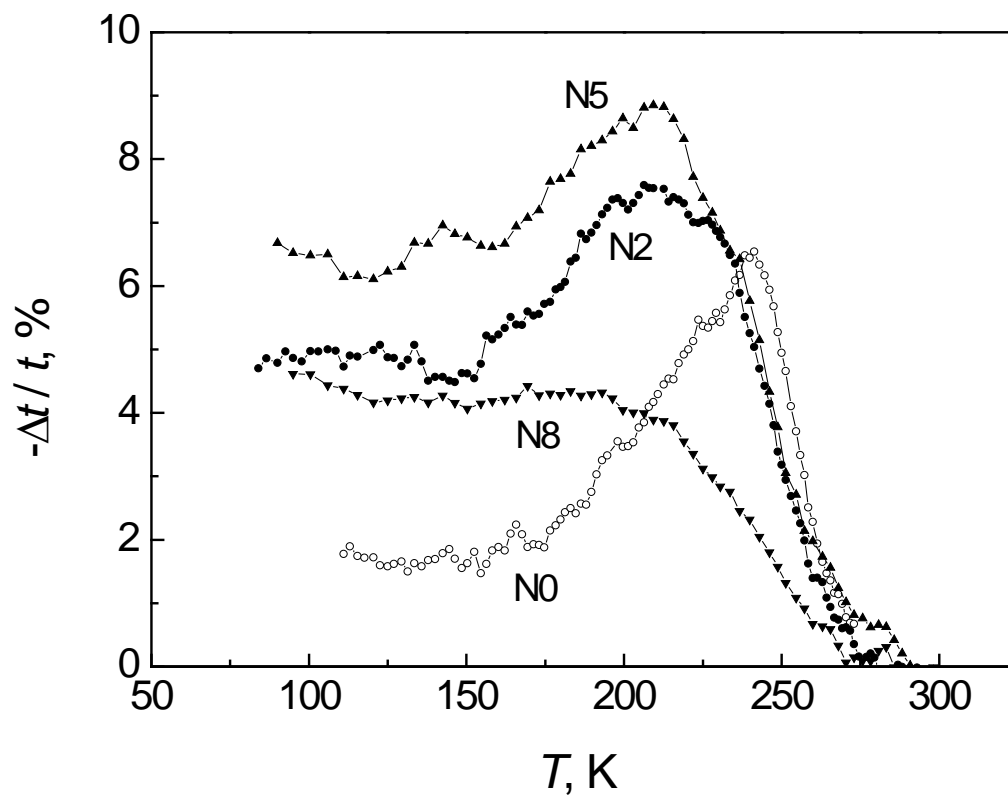


Рисунок 3.19 Температурная зависимость магнитопропускания композитов, содержащих крупнозернистый порошок $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (N0) и нанопорошки, размолотые в течение 2, 5 и 8 часов (N2, N5, N8, соответственно), измеренные в магнитном поле $H=8$ кЭ при $\lambda=6$ мкм ($E=0.2$ эВ).

антиферромагнитное зарядово-упорядоченное состояние. При этом в области низких температур по данным магнитных измерений имеется сосуществование антиферромагнитной и ферромагнитной фаз (рисунок 4.16). При охлаждении ниже температуры зарядового упорядочения ($T_{CO}=150$ К) антиферромагнитная фаза в ядре наночастицы становится основной, и носители заряда – сильно локализованными. В поверхностном слое наночастиц носители заряда так же локализованы за счет обрыва связей и разупорядочения спинов. Приложение магнитного поля приводит к ферромагнитному упорядочению спинов носителей заряда на поверхности наночастиц, в результате чего уменьшается степень локализации носителей заряда в поверхностном слое. Это приводит к увеличению проводимости в поверхностном слое, увеличению коэффициента поглощения, что проявляется в уменьшении интенсивности прошедшего через образец света и в температурно-независимом эффекте магнитопротекания при температурах ниже T_C . Тенденция подавления антиферромагнитного состояния и возникновение слабых ферромагнитных корреляций при переводе манганитов с зарядовым упорядочением в наносостояние была показана методом Монте-Карло [193].

Величина магнитопротекания в композитах, содержащих нанопорошок, размолотый в вибромельнице, немонотонно меняется со временем размола. Сначала она увеличивается и достигает наибольшей величины при размоле в течение 5 часов, а при размоле в течение 8 часов – уменьшается, что коррелирует с данными намагниченности: при $T=5$ К доля ферромагнитной компоненты в порошке после 8 часов меньше, чем после 5 часов. Это объясняется тем, что, хотя минимальный размер наночастиц по данным электронной микроскопии практически не меняется после пятичасового размола, количество частиц с минимальным размером увеличивается, поэтому влияние микродеформаций и дефектности на намагниченность в восьмичасовом образце больше.

Теперь перейдем к рассмотрению изменений спектра магнитопротекания композитов, содержащих нанопорошки $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. На рисунке 3.20 показаны спектры $\Delta t/t(\lambda)$ для композитов с нанопорошком, полученным после размола в течение 5 часов, измеренные в районе максимума магнитопротекания (вблизи температуры Кюри) и при $T=90$ К. В диапазоне длин волн 8-10 мкм, магнитопротекание композита, содержащего нанопорошок $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, совпадает с магнитопротеканием композита с крупнозернистым порошком, а в коротковолновой области (при $\lambda < 8$ мкм) наблюдается существенное увеличение величины магнитопротекания. Мы полагаем, что это связано с увеличением вклада в магнитопротекание полосы поглощения, связанной с электронными центрами MnO_6^{10-} , и, соответственно, полосы, связанной с переносом заряда между дырочными и электронными центрами. Увеличение количества электронных центров связано с восстановлением

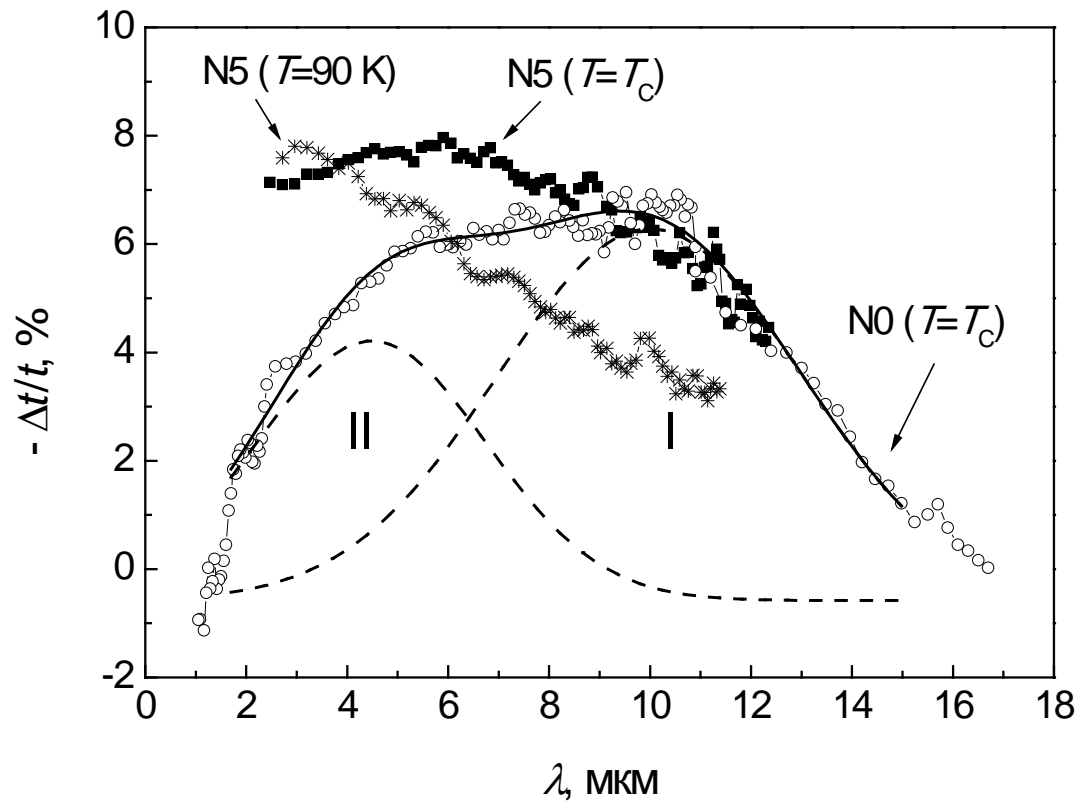


Рисунок 3.20. Спектры магнитопротекания для композита с нанопорошком, полученным после размола в течение 5 часов (N5), измеренные вблизи температуры Кюри и при $T=90 \text{ K}$, в сравнении со спектром композита с крупнозернистым порошком (N0).

поверхности наночастиц в процессе размол в вибромельнице и подтверждается данными рентгеноспектрального анализа [194].

3.3.4. Влияние наноструктурирования на зарядовые состояния в $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

Итак, спектры оптической плотности и магнитопротекания указывают на то, что кроме ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в манганите $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ существуют ионы Mn^{2+} , которые могут возникать в результате реакции диспропорционирования [82], а при наноструктурировании происходит увеличение концентрации ионов Mn^{2+} . Чтобы выяснить зарядовое состояние исходного манганита $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ и наноструктурированного порошка, были проведены рентгеноспектральные исследования [194].

На рисунке 3.21а показаны рентгеновские абсорбционные спектры $Mn2p$ нанопорошков манганита $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, использованных для приготовления оптических композитов, и исходного монокристалла. На рисунке видно, что увеличение времени размол приводит к значительному изменению формы линии $2p_{3/2}$, которая наблюдается при энергии 640 эВ. Такая форма спектра связана с образованием ионов Mn^{2+} . Наиболее хорошо появление ионов Mn^{2+} после размол и увеличение концентрации ионов Mn^{4+} по сравнению с исходным $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ видно в разностных спектрах (рисунок 3.21б), которые сравниваются со спектром Mn_3O_4 , в котором содержатся ионы Mn^{2+} и Mn^{3+} . В спектре порошка, размолотого в течение 2 часов, хорошо видно, что форма полосы при 640 эВ близка к форме полосы Mn_3O_4 , свидетельствуя о появлении двухвалентных ионов Mn . Дальнейший размол манганита приводит сначала к усилению в спектре рентгеновского поглощения полосы, связанной с ионами Mn^{4+} , а затем вновь к усилению полосы ионов Mn^{2+} [194].

Появление ионов Mn^{2+} в манганите $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ после размол в шаровой вибромельнице, по нашему мнению, является следствием того, что дырочно-легированные манганиты и манганиты с половинным легированием являются неустойчивыми относительно реакции диспропорционирования $2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$. В результате интенсивных ударных деформаций, происходящих в процессе размол, происходит «активация» процесса зарядового диспропорционирования [78, 82].

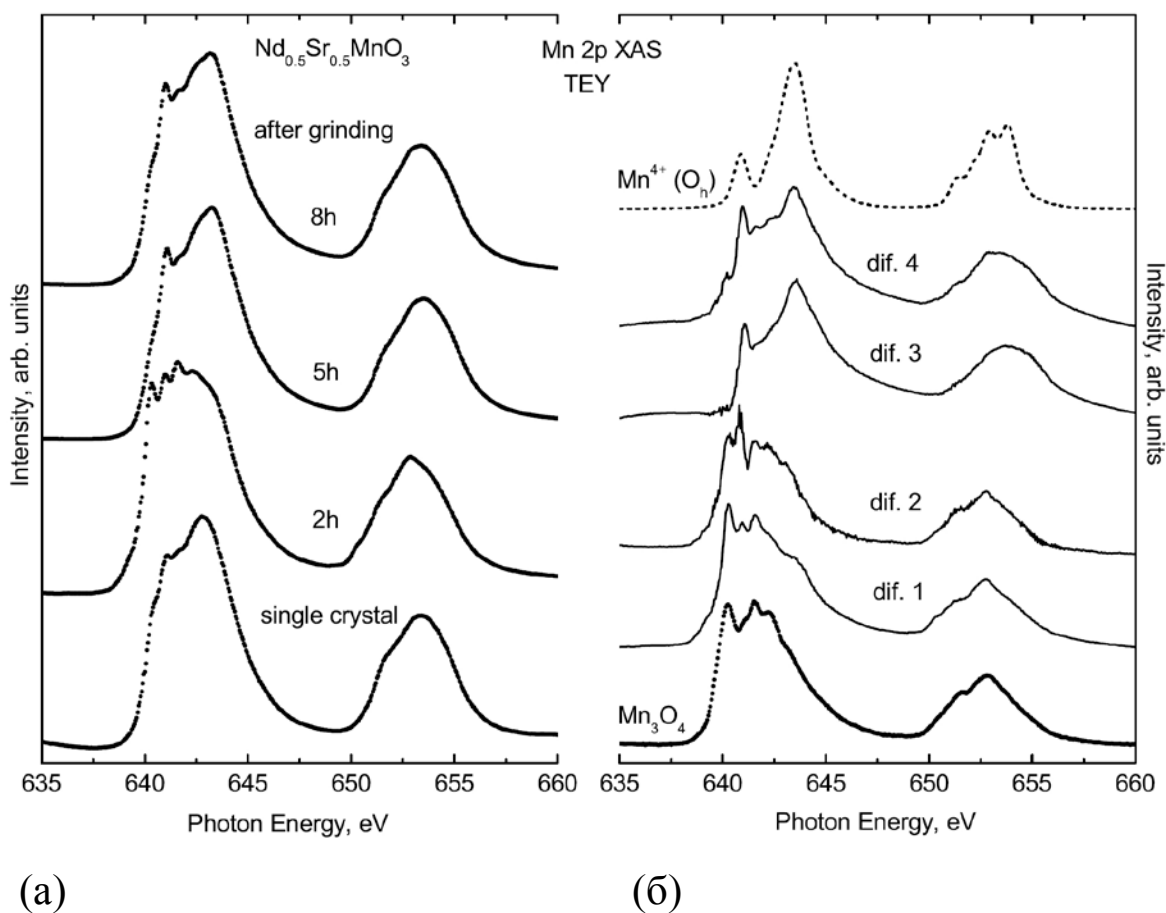


Рисунок 3.21. Спектры рентгеновского поглощения монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и нанопорошков (а) и разностные спектры нанопорошков и исходного монокристалла (б). Для сравнения показан спектр Mn_3O_4 . Кривая dif.1 соответствует разности спектров рентгеновского поглощения крупнозернистого порошка и монокристалла, кривые dif.2, dif.3, dif.4 – разность спектров порошков, размолотых в течение 2, 5 и 8 часов, соответственно, и монокристалла [194].

3.4. Возможность практического применения композитов с $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

Ранее магнитопропускание в композитных материалах не наблюдалось. Получение композитов из крупноразмерных или нанопорошков манганитов путем прессования их в диэлектрической, прозрачной в ИК диапазоне матрице является более простым с технологической точки зрения процессом, чем получение эпитаксиальных пленок манганитов или гетероструктур. Величина, температурный и спектральный интервал существования эффекта магнитопропускания в композитах, содержащих крупноразмерный порошок, близки к тем, что наблюдаются в эпитаксиальных пленках близкого состава, а в случае использования нанопорошков $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ температурный и спектральный интервал эффекта магнитопропускания шире, чем в пленках. Это позволило рекомендовать такие композиты для создания новых модуляторов ИК излучения, работающих на эффекте магнитопропускания, рабочий элемент которых выполнен из композита манганит-диэлектрическая матрица, в результате был получен патент на полезную модель «Модулятор инфракрасного излучения» [38].

3.5. Заключение к Главе 3

В Главе 3 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 длительного размола в шаровой вибромельнице.

Показано, что в манганите происходит изменение магнитных, оптических и рентгено-абсорбционных свойств, которое связано с существенным вкладом в свойства манганита поверхности наночастиц и с изменением зарядового состояния в результате интенсивных пластических воздействий. При этом данные магнитных измерений согласуются с литературными данными для нанопорошков манганитов такого же состава, но полученных методом золь-гель, в котором отсутствуют механические нагрузки на материал.

Показана возможность практического применения композитов, содержащих порошки $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ и других манганитов, для использования в магнитооптических устройствах по характеристикам, не уступающим устройствам с использованием эпитаксиальных пленок манганитов тех же составов, а при использовании композитов, содержащих нанопорошки

$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, – с улучшенными характеристиками: работающие в более широком температурном и спектральном интервале.

Основные результаты, приведенные в Главе 3, опубликованы в работах [38, 177, 185].

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

Выше мы рассмотрели свойства манганитов $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ в области дырочного легирования ($x < 0.5$) и «половинного» легирования ($x \sim 0.5$). В настоящей главе будут рассмотрены свойства электронно-легированных манганитов с уровнем легирования $x > 0.5$. Чаще всего исходным соединением для электронно-легированных манганитов является CaMnO_3 , и общая формула для этих материалов записывается как $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$, где Re - редкоземельный ион (или Bi, Y, Ce). Электронно-легированные манганиты изучены слабее по сравнению с дырочно-легированными, что, возможно, обусловлено существенно меньшей величиной магнитосопротивления этих материалов. Однако эти материалы привлекают внимание богатой фазовой диаграммой: в манганитах в области концентраций $0 < y < 0.2$ происходят сильные изменения кристаллической и магнитной структуры, существует зарядовое и орбитальное упорядочение, имеет место фазовое расслоение различного масштаба (рисунок 4.1) [8].

С целью изучения эволюции магнитной и зарядовой подсистемы в электронно-легированных манганитах в зависимости от уровня легирования и влияния дефицита по кислороду нами изучены магнитные, транспортные и оптические свойства поли- и монокристаллов исходного CaMnO_3 и манганитов, в которых часть ионов Ca заменялась ионами La, Ce с $y \leq 0.12$ или Eu с $y = 0.15$, приготовленных в разных условиях. Как будет показано ниже, CaMnO_3 и соединения на его основе могут иметь большой дефицит по кислородной и катионным подрешеткам, который трудно поддается контролю и является причиной противоречивых результатов, полученных разными авторами, поэтому вопросу влияния нестехиометрии по кислороду на свойства электронно-легированных манганитов будет уделено особое внимание.

Поскольку на многие свойства, например, на транспортные свойства, существенное влияние может оказывать поликристалличность образцов, большая часть свойств была исследована нами на монокристаллических образцах, выращенных методом зонной плавки.

Полученные экспериментальные данные для $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, y \leq 0.15$) сопоставлены с имеющейся в литературе информацией об электронно-легированных манганитах для построения полной картины свойств данных материалов.

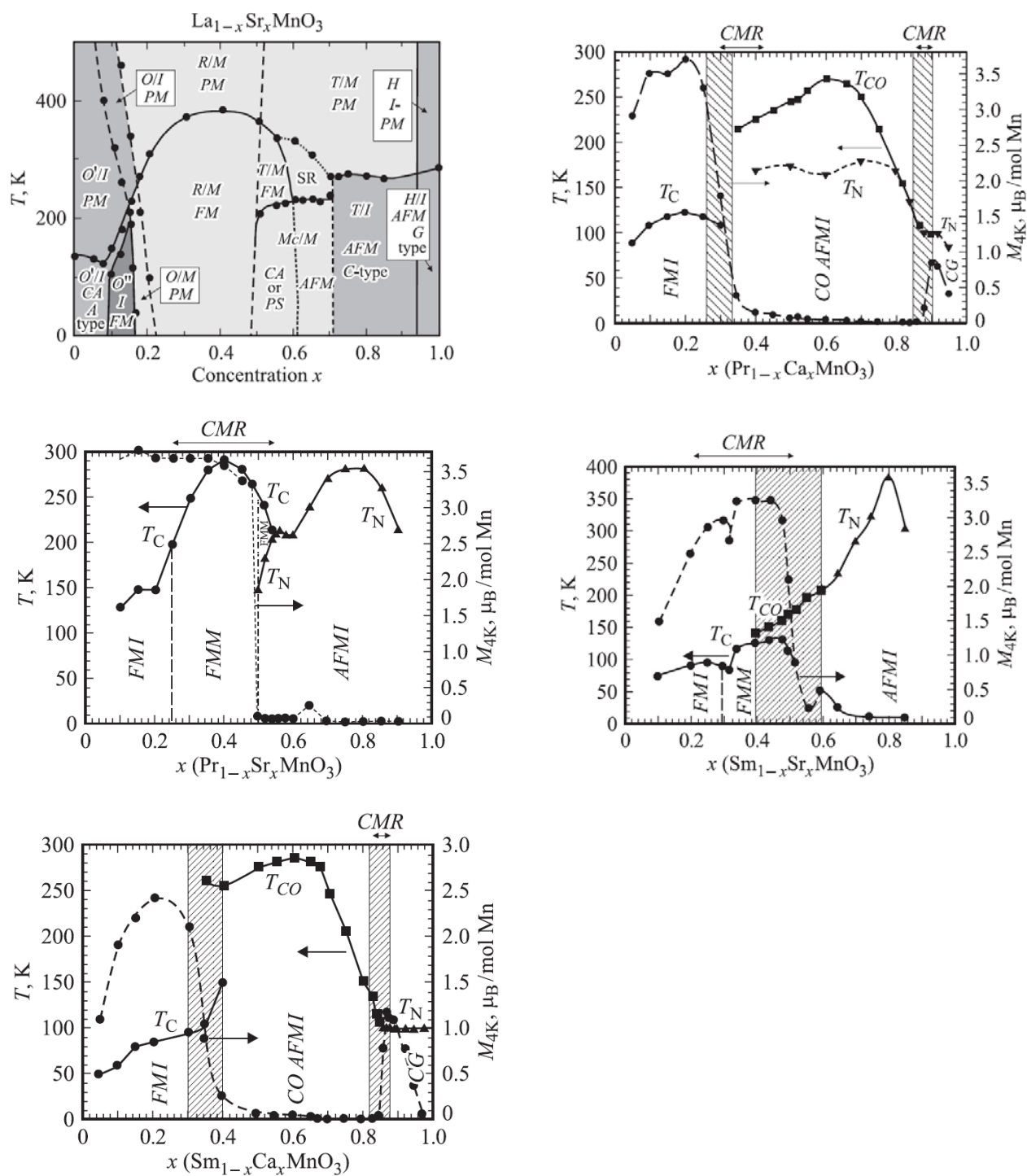


Рисунок 4.1. Примеры фазовых диаграмм легированных манганитов [8]. Составы манганитов указаны возле соответствующих фазовых диаграмм.

4.1. Нелегированный CaMnO₃

До работ [195-198], в которых проведено комплексное исследование магнитных, транспортных и оптических свойств монокристаллов CaMnO₃, изучались лишь поликристаллические образцы. Использование монокристаллов позволяет обнаружить особенности электросопротивления и магнитосопротивления при фазовых переходах и исключить сильный вклад в сопротивление и магнитосопротивление межзеренных границ, который существует в поликристаллах. В то же время, в результате роста монокристаллов манганитов возможно возникновение нестехиометрии по катионным и анионной подрешеткам, которое довольно трудно контролируется. Поэтому необходимо изучение и сопоставление свойств поли- и монокристаллов исходного, а затем и легированного CaMnO₃.

4.1.1. Получение монокристаллов CaMnO_{3-δ} с разным дефицитом по кислороду

Исходные поликристаллы CaMnO₃ были получены методом твердофазного синтеза из порошков CaCO₃ и Mn₃O₄, взятых в количестве, соответствующем необходимой стехиометрии, при температуре $T=1100$ °C в течение 10 часов с последующим компактированием, прессованием и отжигом при $T=1250$ °C в течение 10 часов.

Если в поликристаллах CaMnO₃ дефицит по кислороду достаточно легко контролируется и может быть получен путем отжига образцов при пониженном давлении кислорода [199], то для изменения стехиометрии монокристаллов необходимо изменять условия роста (состав исходного поликристалла-заготовки, атмосфера и скорость роста кристалла).

Монокристаллы CaMnO_{3-δ}, данные по которым будут приведены в настоящей главе, были выращены методом зонной плавки из поликристаллических заготовок. Три из пяти поликристаллических заготовок имели стехиометрический состав CaMnO₃, а две другие содержали избыточное содержание марганца ~1% поскольку предполагалось, что в процессе роста монокристалла CaMnO₃ происходит некоторая потеря марганца. В таблице 4.1 приведены технологические параметры получения монокристаллов и их наименование, которое далее используется в тексте.

По данным рентгеновской дифракции все монокристаллы были однофазными с орторомбической кристаллической структурой. Значения параметра a , рассчитанного в

Таблица 4.1. Технологические условия получения монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$

Наименование образца	Состав поликристалла по навеске	Атмосфера, скорость роста монокристалла	Состав монокристалла (значение дефицита по кислороду) по данным нейтронов [197, 198] и рентгеновского микроанализа [200]
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (1)	CaMnO_3	Ar, 9.5 мм/ч	$\text{CaMnO}_{2.762}$ ($\delta=0.238$)
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (2)	CaMnO_3	воздух, 9.5 мм/ч	$\text{CaMnO}_{2.75}$ ($\delta=0.25$)
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (3)	$\text{CaMn}_{1.01}\text{O}_3$	Ar, 9.5 мм/ч	
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (4)	$\text{CaMn}_{1.01}\text{O}_3$	воздух, 9.5 мм/ч	
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (5)	CaMnO_3	воздух, 13.5 мм/ч,	

кубическом приближении, составляет $7.460 \pm 0.002 \text{ \AA}$ и практически не различается для монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, полученных в разных условиях.

4.1.2. Кристаллическая, электронная структура и упорядочение кислородных вакансий в нелегированном CaMnO_3

Стехиометрическое соединение CaMnO_3 , так же как и LaMnO_3 , имеет орторомбическую структуру, пространственная группа $R\bar{3}m$, ион Mn^{4+} окружен шестью ионами кислорода, образующими октаэдр.

Расчеты электронной структуры CaMnO_3 в основном антиферромагнитном состоянии были выполнены методом локальной спиновой плотности (LSDA) в работах [55, 57, 201], и основные особенности рассчитанных электронных спектров согласуются между собой. Ион Mn^{4+} в CaMnO_3 имеет электронную конфигурацию $t_{2g}^3 e_g^0$. Обменное расщепление d-зоны ионов Mn составляет ~ 3 эВ. Кристаллическое поле приводит к расщеплению d-уровня на t_{2g} и e_g уровни. Электроны t_{2g} локализованы и полностью поляризованы по спину, состояния e_g – пустые. Основными орбиталями вблизи и ниже уровня Ферми E_F являются кислородные $O(2p)$ и марганцевые t_{2g} орбитали со спином “вверх” $\text{Mn}(t_{2g})\uparrow$ [55]. Выше E_F располагаются $\text{Mn}(e_g)\uparrow$ орбитали и $\text{Mn}(t_{2g})\downarrow$ орбитали, а еще выше – зона, сформированная из $\text{Mn}(e_g)\downarrow$ орбиталей. Зонная щель – прямая в X-точке зоны Бриллюэна, величина прямой оптической щели в CaMnO_3 по расчетам больше, чем 0.42 эВ [56]. Состояния ионов Ca находятся ниже E_F на ~ 7 эВ.

Нарушение стехиометрии играет важную роль в свойствах манганитов. В отличие от LaMnO_3 , имеющем, как правило, дефицит по катионной подрешетке, CaMnO_3 проявляет склонность к дефициту кислорода. Из электронейтральности при возникновении дефицита по кислороду в манганите $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ появляются ионы Mn^{3+} так же, как и при неизовалентном замещении ионов Ca. В связи с широкой областью гомогенности концентрация кислородных вакансий в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ может меняться в значительных пределах, и при определенных значениях δ может происходить упорядочение вакансий [202].

В поликристаллических образцах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с различной концентрацией кислородных вакансий методом дифракции электронов было показано, что при определенных значениях δ ($\delta = 0.2, 0.25, 0.33$ и 0.5) возникают сверхструктуры [203]. Для наших монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, выращенных методом зонной плавки с радиационным нагревом, в которых количество

кислородных вакансий изменялось путем изменения атмосферы роста кристалла [197, 198], методом дифракции нейтронов также были обнаружены сверхструктуры. В монокристалле $\text{CaMnO}_{3-\delta}(2)$, выращенном на воздухе, наблюдалось упорядочение кислородных вакансий, соответствующее значению $\delta = 0.25$ [197]. При $\delta = 0.25$ концентрация ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} одинакова, и они располагаются в чередующихся плоскостях. Для монокристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}(1)$, выращенного в аргоне, наблюдались два сверхструктурных пика и два вида упорядочения кислородных вакансий, соответствующие $\delta = 0.20$ и 0.25 [198].

Методами рентгеновской фотоэлектронной Mn 3s-спектроскопии и рентгеновского микроанализа был установлен химический состав монокристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}(2)$, выращенного на воздухе, и подтверждена величина $\delta = 0.25$ [200], полученная ранее из анализа нейтронных данных.

4.1.3 Магнитные свойства $\text{CaMnO}_{3-\delta}$

Стехиометрический (поликристаллический) CaMnO_3 является антиферромагнетиком с магнитной структурой G-типа, в которой спин каждого иона Mn^{4+} антипараллелен спином шести ближайших соседей Mn^{4+} [1]. Температура Нееля $T_N(\text{G})$ нелегированного $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ составляет 110 - 130 К и зависит от содержания кислородных вакансий [1]. Парамагнитная температура Кюри составляет $\theta = -540$ К.

Исследованные нами монокристаллы $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ по данным дифракции нейтронов характеризуются основным антиферромагнитным состоянием G-типа [197], однако, как будет показано ниже, кроме этой антиферромагнитной фазы имеется дополнительная магнитная фаза.

На рисунке 4.2 показаны температурные зависимости намагниченности, измеренные в магнитном поле $H=2$ кЭ, 10 кЭ и 50 кЭ, и температурные зависимости реальной и мнимой части динамической магнитной восприимчивости нестехиометрического монокристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}(2)$, выращенного в воздушной атмосфере (реальный состав $\text{CaMnO}_{2.75}$). Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ (вставка на рисунке 4.2) указывает на преимущественно антиферромагнитное состояние при низких температурах. В зависимостях $M(T)$ наблюдается слабый ферромагнитный вклад в намагниченность, с температурой Кюри T_C , равной температуре Нееля антиферромагнитного состояния G-типа $T_N(\text{G})$, которая определяется по положению узкого максимума в температурных зависимостях динамической магнитной восприимчивости (рисунок 4.2б). Ферромагнитный вклад связан с двойным обменом между

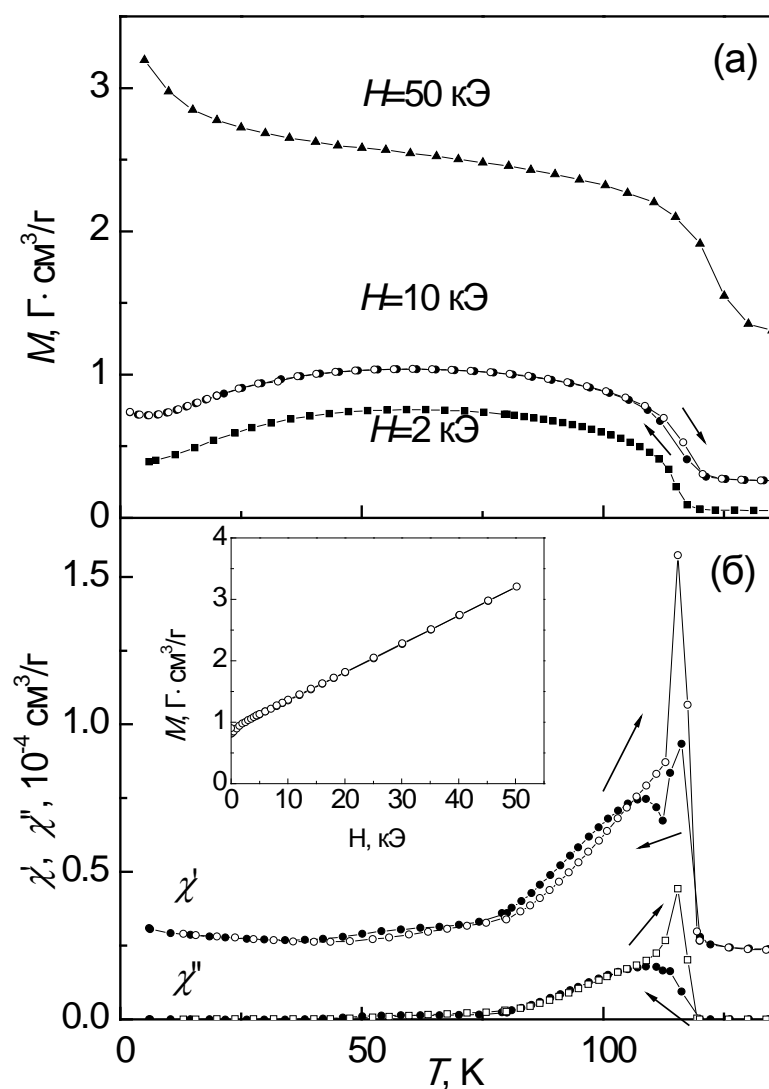


Рисунок 4.2. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в поле $H=2$, 10 и 50 кЭ, (а) и реальной и мнимой частей динамической магнитной восприимчивости (б) монокристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ с упорядоченными кислородными вакансиями [196, 204]. Светлые символы соответствуют нагреву, темные – охлаждению. На вставке показана полевая зависимость намагниченности при $T=5$ К.

ионами Mn^{4+} и ионами Mn^{3+} , возникающими в результате дефицита по кислороду. Ферромагнитный вклад так же может быть следствием взаимодействия Дзялошинского-Мория, которое допускает симметрия кристалла.

При охлаждении исследованных нами монокристаллов $CaMnO_{3-\delta}$ наблюдается рост намагниченности, начало которого близко для всех кристаллов. Температура Кюри нелегированных манганитов, определенная как температура начала резкого роста на кривых $M(T)$, равна $T_C=123$ К для кристалла $CaMnO_{3-\delta}(1)$ и $T_C=121$ К для остальных кристаллов.

Температурные зависимости восприимчивости $\chi(T)$ в далекой парамагнитной области 300-600 К хорошо описываются законом Кюри-Вейса

$$\chi=C/(T-\theta), \quad (4.1)$$

где θ - парамагнитная температура Кюри, C - константа Кюри-Вейса

$$C = N\mu_{eff}^2 / 3k_B, \quad (4.2)$$

μ_{eff} – эффективный магнитный момент, определяемый по формуле

$$\mu_{eff}^2 = g^2 S(S+1) \mu_B. \quad (4.3)$$

Экстраполяция зависимости $\chi^{-1}(T)$ дает отрицательную парамагнитную температуру Кюри θ , что указывает на преимущественно антиферромагнитный характер обмена. Значения парамагнитной температуры Кюри θ и эффективного магнитного момента μ_{eff} , определенные из подгонки зависимостей $\chi(T)$ по формулам (4.1) и (4.2), приведены в таблице 4.2. Значения μ_{eff} , определенные из зависимостей $\chi(T)$, превышают теоретическое значение $\mu_{eff}=3.87$ μ_B . Это указывает на сохранение ферромагнитных корреляций вплоть до $T=600$ К за счет существования кластеров с большим магнитным моментом.

Наличие большого числа кислородных вакансий, которые при некоторых значениях δ упорядочиваются, приводит к изменению магнитного состояния: по данным дифракции нейтронов, выполненной на монокристалле $CaMnO_{2.75}$ (в котором число ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} одинаково), в области температур выше 60 К и до $T_N=116$ К возникает дополнительная C' -антиферромагнитная фаза, для которой характерно существование цепочек с ферромагнитным взаимодействием между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} [197] (рисунок 4.3). Выше $T_N=116$ К дальний магнитный порядок в кристалле исчезает, однако ближний порядок сохраняется до 250 К. Антиферромагнитная фаза C' типа проявляется в температурной зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости (рисунок 4.2): в области температур $10 < T < 60$ К магнитная динамическая восприимчивость мала и не зависит от температуры, выше 60 К в динамической восприимчивости наблюдается широкий пик с максимумом при $T \approx 107$ К (ниже $T_N(G)$), а намагниченность имеет «плато» с наибольшими значениями в интервале температур $\sim 40-110$ К. Гистерезисы намагниченности и динамической восприимчивости кристалла вблизи $T_C = T_N(G)$

Таблица 4.2. Значения температур Кюри T_C , парамагнитной температуры Кюри θ и эффективного магнитного момента μ_{eff} монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$

Наименование образца	T_C , К	θ , К	μ_{eff} , μ_B
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (1)	123	$-(385 \pm 5)$	4.15 ± 0.02
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (2)	121	-415	4.37
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (3)	121	-270	3.95
$\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (4)	121	-370	4.24

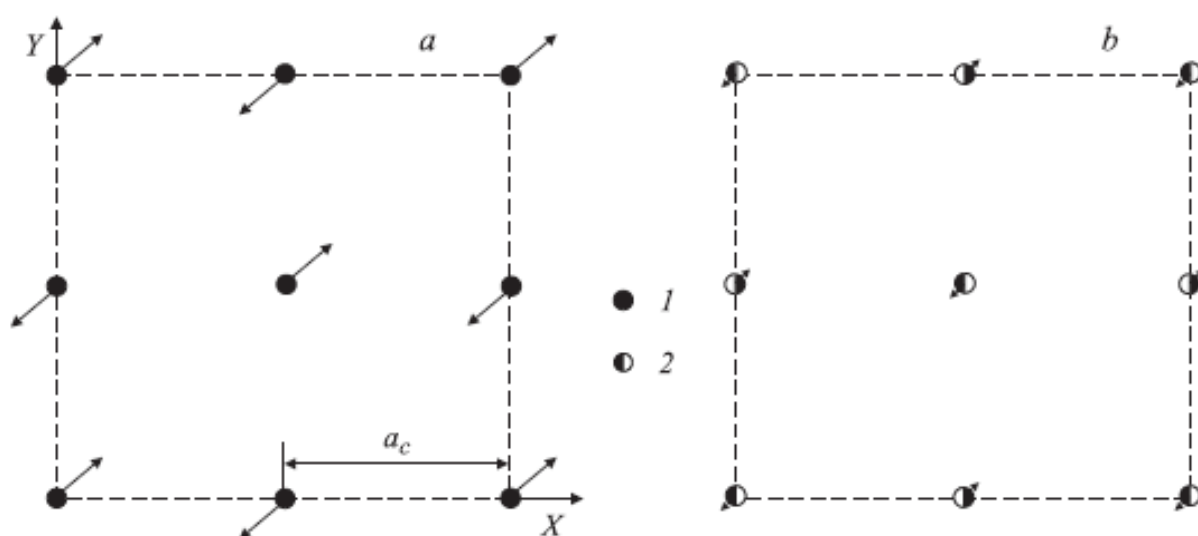


Рисунок 4.3. Антиферромагнитное упорядочение C' типа в монокристалле $\text{CaMnO}_{2.75}$: а – на плоскостях $Z=0$ и $2a_c$, б – на плоскости $Z=a_c$. 1- Mn^{3+} , 2 – Mn^{4+} . Разные длины стрелок характеризуют различные величины магнитных моментов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [197].

свидетельствуют о том, что фазовый переход из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное является переходом первого рода [196]. Отметим, что вид кривых динамической магнитной восприимчивости для монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ более сложный, чем для стехиометрического поликристалла, для которого наблюдается один острый максимум вблизи $T=122$ К [205].

При изучении полевых зависимостей намагниченности кристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с упорядоченными вакансиями в импульсных магнитных полях до $H = 350$ кЭ обнаружена аномалия - пороговое увеличение намагниченности при $H = 50$ кЭ [196], отсутствующее в кристалле с неупорядоченными вакансиями и в поликристалле (рисунок 4.4). Эта аномалия объясняется «плавлением» зарядового упорядочения, обусловленного упорядочением кислородных вакансий, при котором приложение магнитного поля приводит к дестабилизации G-антиферромагнитной фазы с зарядовым упорядочением из-за усиления двойного обмена между ионами Mn^{3+} - Mn^{4+} .

4.1.4. Особенности зарядовой подсистемы $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ Транспортные и оптические свойства

Стехиометрический поликристалл CaMnO_3 является полупроводником, электросопротивление при понижении температуры от 300 К до ~ 20 К возрастает на 4 порядка [199]. На величину и характер электросопротивления нелегированного CaMnO_3 , так же, как и на магнитные свойства, существенно влияют вакансии по кислороду, которые вызывают появление носителей заряда – электронов. Однако величина сопротивления с ростом концентрации кислородных вакансий изменяется немонотонно [199], что связано с упорядочением кислородных вакансий при определенных значениях δ [202]. При комнатной температуре значения электросопротивления для разных образцов CaMnO_3 (монокристаллов и поликристаллов) составляют от 0.2 Ом·см до 10 Ом·см (см, например, [195, 196, 206]).

Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с различным содержанием кислородных вакансий представлены на рисунке 4.5 [195]. В кристаллах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с упорядоченными вакансиями (образцы $\text{CaMnO}_{3-\delta}(1)$ и $\text{CaMnO}_{3-\delta}(2)$) производная $d\rho/dT$ отрицательна во всем измеренном температурном интервале (77-285 К). При значительном содержании кислородных неупорядоченных вакансий (образец $\text{CaMnO}_{3-\delta}(4)$) производная $d\rho/dT$ положительна в области выше ~ 130 К и отрицательна при низких температурах. Как будет показано ниже, легирование также приводит к уменьшению

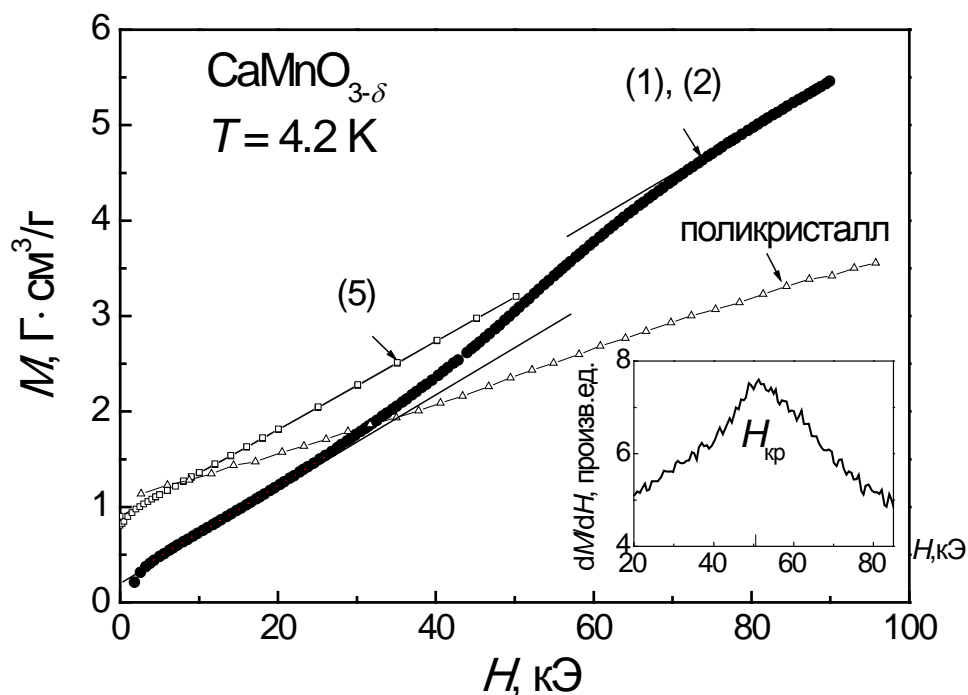


Рисунок 4.4. Кривые намагниченности монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (номера у кривых соответствуют номерам монокристаллов в таблице 4.1) и поликристалла CaMnO_3 при $T = 4.2 \text{ К}$. На вставке производная намагниченности по полю и критическое поле $H_{кр}$ для кристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (1) [196].

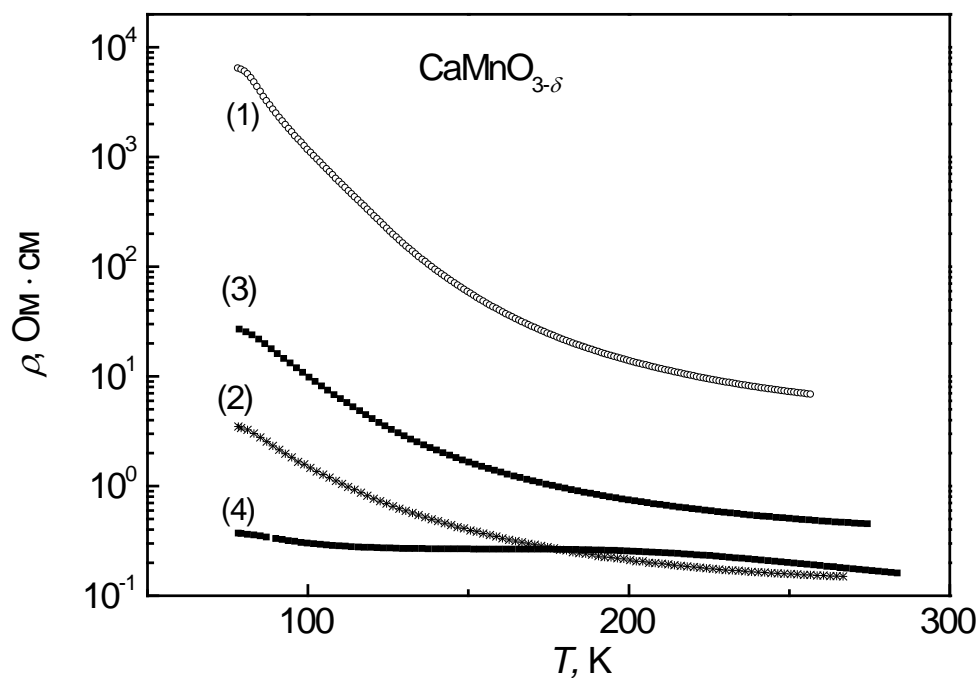


Рисунок 4.5. Температурная зависимость электросопротивления монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, выращенных в различных условиях. Номера у кривых соответствуют номерам монокристаллов в таблице 4.1.

сопротивления в целом и появлению «металлического» характера температурной зависимости сопротивления в парамагнитной области.

Кривые $\rho(T)$ монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (1-3), построенные в координатах $\ln(\rho)$ от T^{-1} , не описываются линейной зависимостью (2.1) с одной энергией активации. Однако, если для этих кристаллов зависимость $\rho(T)$ построить в координатах $\ln(\rho)$ от $T^{-1/4}$, при $T < 130$ К имеются линейные участки, что указывает на прыжковый характер проводимости с переменной длиной прыжка [207].

Дополнительная информация об особенностях зарядовой подсистемы может быть получена при изучении спектров оптического поглощения или оптической проводимости материала в области между фундаментальным и фононным поглощением (для манганитов – ближний и средний ИК диапазон), а при изучении оптических свойств в области фундаментального поглощения и вблизи края поглощения может быть получена информация о зонной структуре, переходах, формирующих край оптического поглощения, и о ширине запрещенной зоны.

В одной из первых работ, посвященных оптическим свойствам CaMnO_3 , анализировались спектры оптической проводимости $\sigma(E)$ поликристаллов, полученные путем преобразований Крамерса-Кронига из спектров отражения [63]. В этой работе обнаруженные в спектрах $\sigma(E)$ полосы оптической проводимости с максимумами при энергии 3.07, 6.49 и 10.5 эВ были приписаны электронным переходам $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\uparrow$, $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\downarrow$ и $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ca}(3d)$, соответственно.

Оптическая проводимость монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с разным дефицитом кислорода, спектры которой получены методом эллипсометрии, была подробно исследована в работе [195]. На рисунке 4.6 показаны спектры оптической проводимости монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ при комнатной температуре. Край фундаментального поглощения соответствует $E_g = 1.55$ эВ и определяется прямыми переходами, на что указывает линейная зависимость $(\alpha E)^2$ от E , где α - коэффициент поглощения, E - энергия фотона (левая вставка на рисунке 4.6).

Спектры оптической проводимости всех кристаллов CaMnO_3 показывают основную широкую полосу интенсивного межзонного поглощения в области 1.5 – 4.5 эВ [195]. Эта полоса, состоящая из двух подполос при 2.2 и 3.1 эВ, объясняется суперпозицией переходов $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\uparrow$ и $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(t_{2g})\downarrow$. Рост поглощения выше 4.5 эВ связан с переходами $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\downarrow$. Из сравнения спектров оптической проводимости монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ приготовленных в различных условиях, видно (рисунок 4.6), что интенсивности подполос при 2.2. и 3.1 эВ меняются в зависимости от стехиометрии, что связывается с появлением ионов Mn^{3+} из-за дефицита по кислороду.

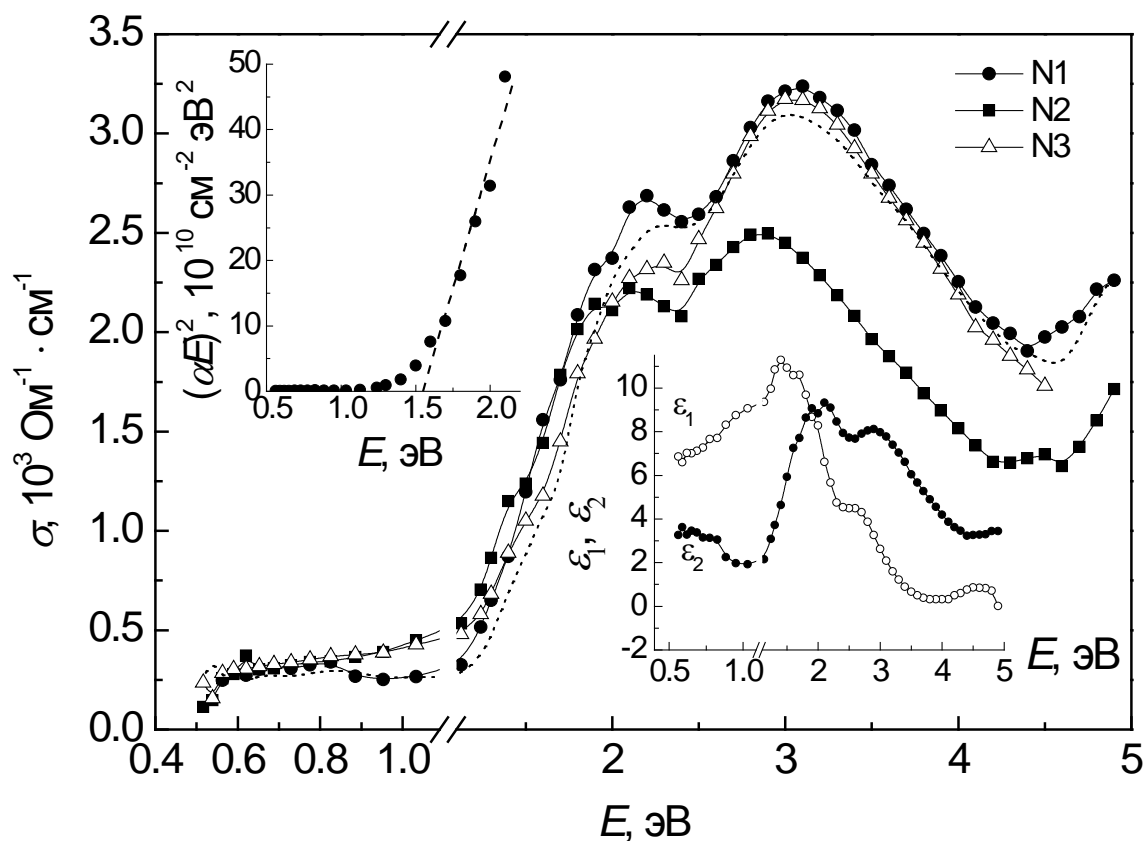


Рисунок 4.6 Спектры оптической проводимости монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ с различной величиной δ . Символами показаны спектры $\sigma(E)$, полученные от поверхностей скола кристаллов (номера у кривых соответствуют номерам монокристаллов в соответствии с таблицей 4.1). Пунктирная линия – спектры кристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}(1)$ от полированной поверхности. Правая вставка показывает реальную $\varepsilon_1(E)$ и мнимую $\varepsilon_2(E)$ части диэлектрической проницаемости кристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}(1)$ (от поверхности скола). Левая вставка – зависимость $(\alpha E)^2$ от энергии фотона для кристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}(1)$ [195].

Теперь обратимся к области ниже края фундаментального поглощения. На рисунке 4.7 показан спектр отражения монокристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (2), измеренный в средней ИК области при комнатной температуре. Кривые $R(E)$ для других исследованных нами нелегированных монокристаллов, практически совпадают (на рисунке 4.7 не показаны).

В спектре $R(E)$ наблюдаются фоновые полосы при $E < 0.09$ эВ, глубокий минимум при $E = 0.09$ эВ, а в области $E > 0.12$ эВ отражение слабо зависит от энергии. В целом спектры отражения имеют вид, типичный для материалов с незначительной концентрацией носителей заряда, несмотря на довольно высокую проводимость кристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (3) и $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (4) (рисунок 4.5).

Так же как и для LaMnO_3 , для спектров отражения $R(E)$ монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ в области $E < 0.1$ эВ была произведена подгонка по формулам (2.2)-(2.5), позволяющим определить основные характеристики фононов: предельная частота продольных оптических колебаний оказалась равной $\omega_l = 1.40 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ ($\nu_l = 743 \text{ см}^{-1}$), предельная частота поперечных фононов $\omega_t = 0.97 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ ($\nu_t = 515 \text{ см}^{-1}$), параметр затухания $\gamma = 1.17 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Эти значения близки к тем, что приводятся в работах [64, 208], в которых фононные спектры CaMnO_3 изучены в парамагнитном и магнитоупорядоченном состоянии.

Поскольку, как было отмечено выше, при высокой проводимости кристаллы $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ не имеют друдевского вида спектра отражения (отсутствует плазменный минимум и рост отражения с уменьшением энергии), т.е. спектры отражения имеют вид, типичный для материалов с поляронной проводимостью, мы провели обработку полученных экспериментальных спектров $R(E)$ по теории поляронов малого радиуса, которая подробно описана в параграфе 2.4. На рисунке 4.7 сплошной линией показан результат подгонки. Энергия активации поляронов в результате подгонки составила величину $E_a = 0.175$ эВ.

В соответствии с теорией электростатических поляронов, в спектре поглощения полупроводников с поляронной проводимостью должна наблюдаться полоса, центрированная при энергии равной $4E_a$, т.е. в случае $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ при $E = 0.7$ эВ. Как видно из спектров оптической проводимости $\sigma(E)$ и мнимой части диэлектрической проницаемости (рисунок 4.6), в ближней ИК области перед краем фундаментального поглощения действительно наблюдается полоса при 0.7-0.8 эВ. Из энергии активации электростатических поляронов E_a по формулам, приведенным в работе [209], посвященной изучению классического поляронного полупроводника TiO_2 , так же может быть определена ширина поляронной полосы

$$\Delta E = 8\sqrt{(E_a \hbar \omega_0 / 2)}, \quad (4.4)$$

где $\hbar \omega_0$ – предельная энергия оптических фононов. Зная предельную частоту оптических фононов, определенную из подгонки спектра отражения $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (рисунок 4.7) $\nu_l = 743 \text{ см}^{-1}$,

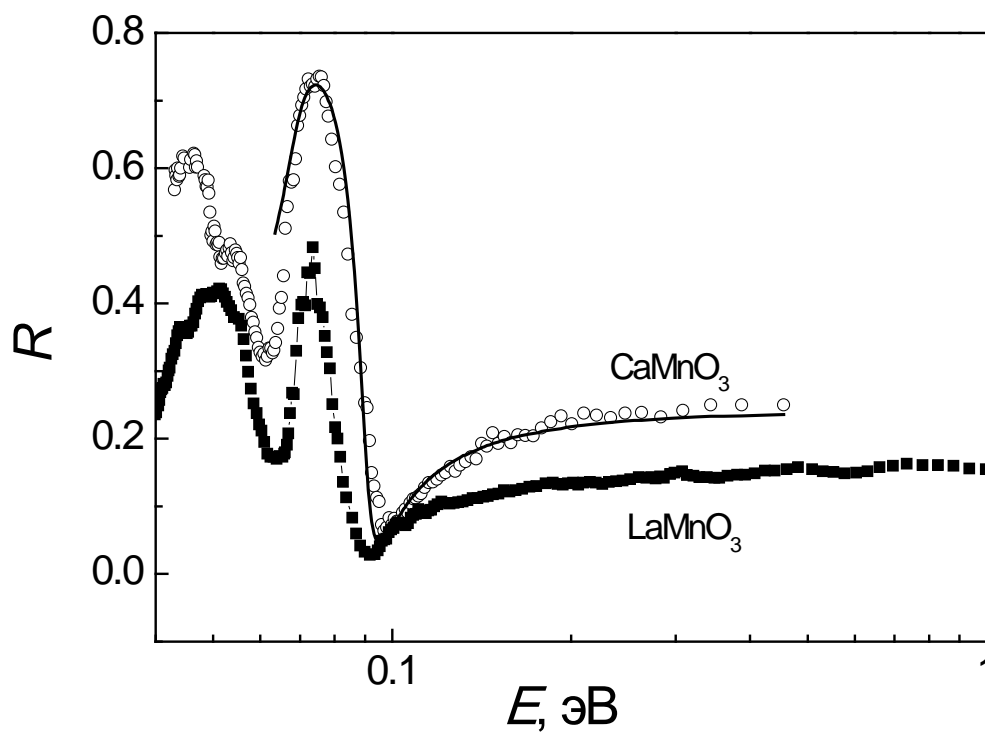


Рисунок 4.7. Спектр отражения монокристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (2), измеренный при $T=300$ К. Символы - экспериментальные точки, линия – расчетная кривая, полученная по формулам теории поляронов малого радиуса. Для сравнения показан спектр отражения LaMnO_3 .

которая соответствует $\hbar\omega_0=0.09$ эВ, получаем ширину поляронной полосы $\Delta E \approx 0.7$ эВ, что так же согласуется с рисунком 4.6.

Ранее в работе [210] в спектрах фотоиндуцированного поглощения CaMnO_3 были обнаружены две поляронные полосы поглощения и определены энергии связи поляронов. Авторами предполагалось, что поляроны с энергией связи $E_b = 2E_a = 0.34$ эВ формируются фотовозбужденными электронами, а ян-теллеровские поляроны с $E_b = 0.18$ эВ – фотовозбужденными дырками.

«Поляронный подход» так же использовался для объяснения других физических свойств CaMnO_3 . Например, существованием магнитоупругих поляронов при низких температурах объясняют рост коэффициента теплопроводности k при уменьшении температуры ниже $T_N(\text{G})$ для CaMnO_3 и немонотонное поведение k в зависимости от уровня легирования CaMnO_3 ионами La с $y \leq 0.02$ [211]. Обнаруженное увеличение концентрации подвижных носителей более, чем на 3 порядка в CaMnO_3 при приложении слабого электрического поля (≤ 50 В/см) ниже $T_N(\text{G})$ объясняется возбуждением связанных электронов, захваченных магнитным поляроном, в примесную зону [212]. Магнитные поляроны в поликристалле $\text{CaMnO}_{2.99}$ в магнитоупорядоченной области были обнаружены методом ЯМР с изотопом ^{17}O [213]. Теоретическое изучение энергетических характеристик магнитного полярона в электронно-легированном CaMnO_3 представлено в работе [214].

Низкое сопротивление нелегированных манганитов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ при 300 К (рисунок 4.4) и наличие высокоинтенсивной поляронной полосы с хвостами в ближней ИК области (до ~ 0.3 эВ) объясняют непрозрачность монокристаллов при комнатной температуре. При охлаждении сопротивление увеличивается на 3–4 порядка и, соответственно, растет прозрачность в ИК области, в которой обычно в полупроводниках доминирует вклад от носителей заряда. На рисунке 4.8 показаны спектры поглощения монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, выращенных в разных условиях, измеренные при $T=85$ К, и для сравнения LaMnO_3 . Наименьшим поглощением обладает кристалл с наибольшим сопротивлением.

В области $E < 0.16$ эВ наблюдается рост поглощения с уменьшением энергии. Как видно из рисунка 4.7, фононный спектр в CaMnO_3 начинается при $E \approx 0.09$ эВ, при той же энергии, что и в LaMnO_3 . Следовательно, рост поглощения в низкоэнергетической области спектра связан не с началом фононного поглощения, а с другим процессом, возможно – с взаимодействием света с делокализованными носителями заряда. В высокоэнергетической области спектра $\alpha(E)$ рост поглощения в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ при $E > 0.3$ эВ не связан с «хвостами» межзонных переходов, поскольку, как было показано выше, ширина запрещенной зоны E_g составляет 1.55 эВ, а скорее является «хвостом» поляронной полосы, которая находится при $E = 0.7$ эВ.

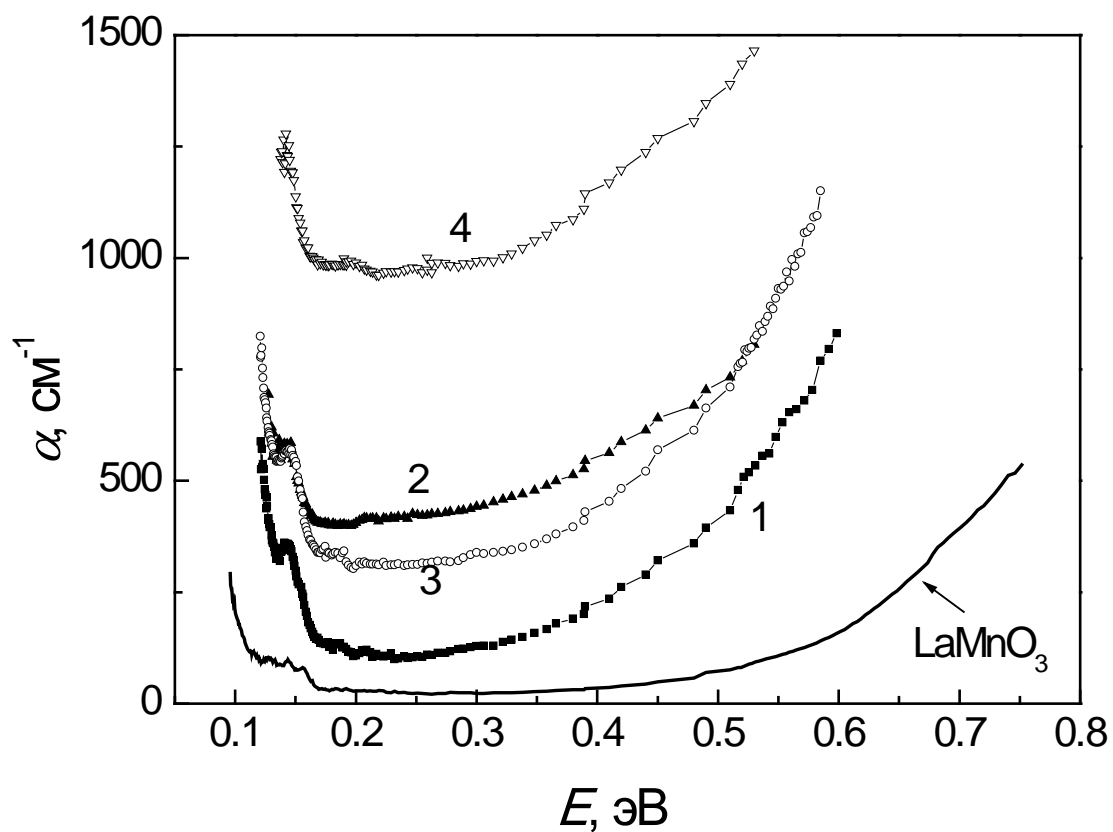


Рисунок 4.8. Спектры поглощения монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, измеренные при $T=85$ К. Номера у кривых соответствуют номерам кристаллов в таблице 4.1.

Напомним, что магнитные данные указывают на повышенное значение эффективного магнитного момента исследованных кристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ в парамагнитной области по сравнению с теоретическим, указывая на существование ферромагнитных корреляций. Поляризация магнитных моментов является следствием появления вакансий кислорода и может давать вклад в энергию связи решеточного полярона.

4.2. Электронно-легированные манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$

Перейдем к рассмотрению эволюции свойств CaMnO_3 при неизоэлектронном замещении ионов Ca трехвалентными ионами La^{3+} или Eu^{3+} или четырехвалентными ионами Ce^{4+} .

Из литературы известно, что при легировании манганита CaMnO_3 трех- или четырехвалентными редкоземельными ионами в концентрационной области $0 < y < 0.20$ наблюдается переход от антиферромагнитной фазы G-типа к антиферромагнитной фазе C-типа, которая характеризуется ферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов Mn в цепочках вдоль направления c и антиферромагнитным упорядочением между соседними цепочками [23, 215]. Этот переход обусловлен двумя факторами. Первый связан с ростом концентрации носителей заряда – электронов, которые в результате двойного обмена приводят к образованию ферромагнитных кластеров и/или скошенной структуры в G-антиферромагнитной фазе и обеспечивают рост ферромагнитного вклада. Вторым фактором являются искажения решетки, возникающие при изменении среднего радиуса катиона в A-позиции (замещении иона Ca на трех- или четырехвалентный ион) и, как следствие, изменение кристаллической структуры от орторомбической структуры CaMnO_3 к моноклинной структуре с орбитальным упорядочением. Упорядочение $d_{3z^2-r^2}$ орбиталей происходит в цепочках вдоль псевдотетрагональной оси $[10\bar{1}]$ (см. [216, 217]). Кроме того, было показано, что антиферромагнитная фаза G-типа с орторомбической кристаллической структурой и антиферромагнитная фаза C-типа с орбитальным упорядочением и моноклинной структурой сосуществуют при низких температурах в электронно-легированных манганитах с концентрацией трехвалентных ионов замещения $0.05 < y < 0.2$.

В одной из первых работ по электронному легированию CaMnO_3 различными редкоземельными ионами [23] были определены зависимости величины магнитного момента при $T=5$ К от концентрации легирующих ионов в области менее 20 % ионов замещения. Показано, что для манганитов с электронным легированием спонтанный магнитный момент сначала возрастает с легированием, а затем уменьшается (рисунок 4.9).

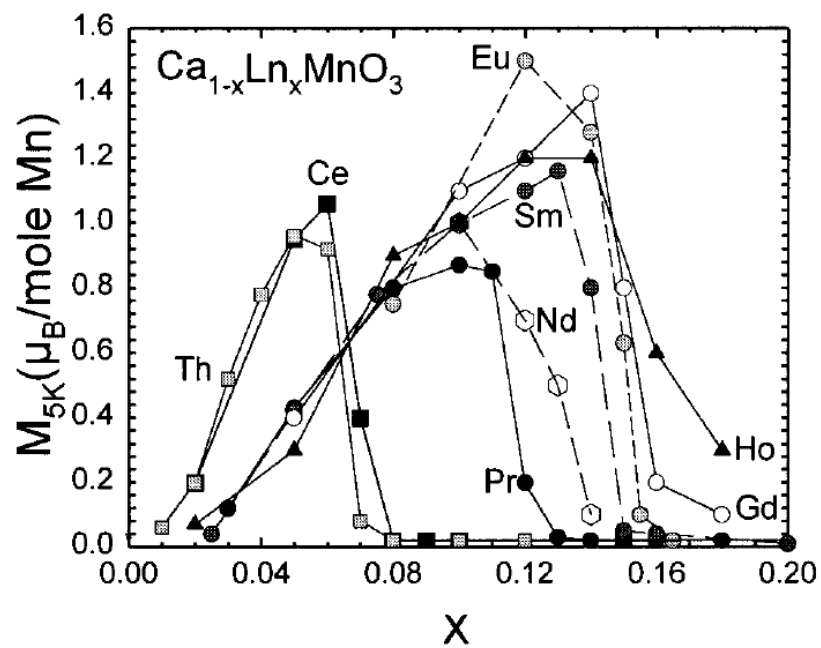


Рисунок 4.9. Концентрационная зависимость намагниченности, измеренной при $T=5$ К для поликристаллических манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Th}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$) [23].

Концентрационные зависимости намагниченности и проводимости при $T=5$ К имели подобный вид, указывая на присутствие двойного обмена. Так же было показано, что концентрация легирующего элемента, при которой наблюдается максимальный магнитный момент, и концентрация, соответствующая максимальному значению магнитосопротивления, зависят от размера легирующего катиона и его валентности [23].

Как отмечалось в предыдущем параграфе, дефицит кислорода, к появлению которого имеется тенденция в манганитах на основе CaMnO_3 и который служит источником электронов, может существенно влиять на свойства манганита. Поэтому при рассмотрении свойств электронно-легированных манганитов с замещением ионов Ca этому вопросу необходимо уделить особое внимание. С этой целью нами исследованы монокристаллы манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$, выращенных в различных условиях. Нами было проведено подробное исследование магнитных свойств двух систем монокристаллов электронно-легированных манганитов: $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ с $y \leq 0.12$ [204, 218-220], а также монокристалла и поликристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ [221]. Все исследованные нами монокристаллы электронно-легированных манганитов были выращены впервые. В таблице 4.3 приведен список поликристаллов и монокристаллов исследованных электронно-легированных манганитов и атмосфера, в которой монокристаллы выращивались.

Для изучения взаимосвязи эволюции магнитной и зарядовой подсистемы, происходящих при неизовалентном замещении ионов Ca, нами были выбраны составы, исходя из следующего:

1) $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, $y \leq 0.12$, поскольку в литературе имеются подробные данные по магнитным свойствам поликристаллов таких же составов [211, 215, 216, 222, 223], а зарядовая подсистема изучена слабее: в основном приводятся данные по температурным и концентрационным зависимостям электросопротивления и магнитосопротивления, и имеется лишь работа [206], в которой кроме электросопротивления приводятся данные эффекта Холла и термоэдс.

2) $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ интересен существованием в нем высокого значения магнитосопротивления (отношение электросопротивления, измеренного в магнитном поле $H=7$ Т и без поля при $T=5$ К составляет $\rho_0/\rho_{7\text{T}} \approx 3500$), второе по величине в ряду электронно-легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ после манганита с Ce [23]. При этом не до конца ясен вопрос, не является ли это магнитосопротивление следствием поликристалличности образца.

3) $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$, $y \leq 0.12$ для того, чтобы сравнить эволюцию свойств манганитов, в которых легирование приводит к появлению двух электронов на ион замещения (в случае Ce^{4+}), с манганитами, легированными трехвалентными ионами, дающими один электрон на ион замещения (La^{3+} или Eu^{3+}). Кроме того, один из составов ряда $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.08$ (поликристалл) демонстрирует рекордное значение магнитосопротивления $\rho_0/\rho_{7\text{T}} \approx 6000$ [23]. Так же как и для манганита $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ представляет интерес выяснение истинных

Таблица 4.3. Технологические условия получения поли- и монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$

состав	Концентрация легирующего элемента	Атмосфера роста монокристалла	Наименование образца
$\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$	$0 \leq y \leq 0.05, \Delta y = 0.005$	<i>поликристаллы</i>	polyCaLa y
	$y = 0.03$	Ar	CaLa0.03Ar
	$y = 0.03$	поток кислорода O_2	CaLa0.03O
	$y = 0.05$	Ar	CaLa0.05Ar
	$y = 0.05$	поток кислорода O_2	CaLa0.05O
	$y = 0.05$	воздух	CaLa0.05air
	$y = 0.07$	Ar	CaLa0.05Ar
	$y = 0.07$	поток кислорода O_2	CaLa0.05O
	$y = 0.10$	воздух	CaLa0.10
	$y = 0.12$	воздух	CaLa0.12
$\text{Ca}_{1-y}\text{Eu}_y\text{MnO}_3$	$y = 0.15$	<i>поликристалл</i>	polyCaEu0.15
		воздух	monoCaEu0.15
$\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$	$y = 0.01$	поток кислорода O_2	CaLa0.03O
	$y = 0.08$	Ar	CaCe0.08Ar
	$y = 0.08$	поток кислорода O_2	CaCe0.08O
	$y = 0.10$	поток кислорода O_2	CaCe0.10O
	$y = 0.10$	Под давлением кислорода O_2 5 атм.	CaCe0.10O5
	$y = 0.12$	Под давлением кислорода O_2 5 атм.	CaCe0.12O5

значений магнитосопротивления в монокристаллах, а также решение вопроса о том, существует ли основное металлическое состояние в монокристаллах $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ с наибольшим ферромагнитным вкладом.

При этом еще раз отметим, что данные, известные ранее в литературе, получены на поликристаллических образцах, а оптических исследований этих материалов вообще практически не проводилось, за исключением работ [63, 130].

4.2.1. Эволюция магнитной подсистемы $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$

Рассмотрение влияния неизоэлектронного замещения ионов Ca на свойства в CaMnO_3 начнем с изучения изменений, происходящих в магнитной подсистеме.

4.2.1.1. Монокристаллы $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, $y < 0.12$

На рисунке 4.10 показаны температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, измеренные в магнитном поле $H=1$ кЭ (для составов с $y=0.03, 0.05, 0.07$) и 50 кЭ (для составов с $y=0, 0.05, 0.10$ и 0.12), и на рисунке 4.11 – полевые зависимости намагниченности для кристаллов с $y=0.03, 0.05, 0.07$. Вид зависимостей $M(T)$, $M(H)$ и малая величина намагниченности при низких температурах указывает на то, что ниже $T \approx 100$ К кристаллы находятся в преимущественно антиферромагнитном состоянии со слабым ферромагнитным вкладом.

Величина намагниченности с концентрацией ионов La меняется немонотонно. Для кристаллов, выращенных в кислороде или в воздушной атмосфере, наибольшая величина намагниченности в поле $H=50$ кЭ при низких температурах достигается при $y=0.05$ (см. также рисунок 4.11). Дальнейшее увеличение концентрации ионов La приводит к уменьшению низкотемпературной намагниченности.

На рисунке 4.12 показаны температурные зависимости реальной части динамической магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ кристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.03, 0.05, 0.07$, выращенных в различных атмосферах. На кривых $\chi'(T)$ наблюдаются три особенности. Первая особенность – узкий пик вблизи $T=100$ К, температура максимума которого смещается к низким температурам, а интенсивность растет при увеличении концентрации лантана. В области этого

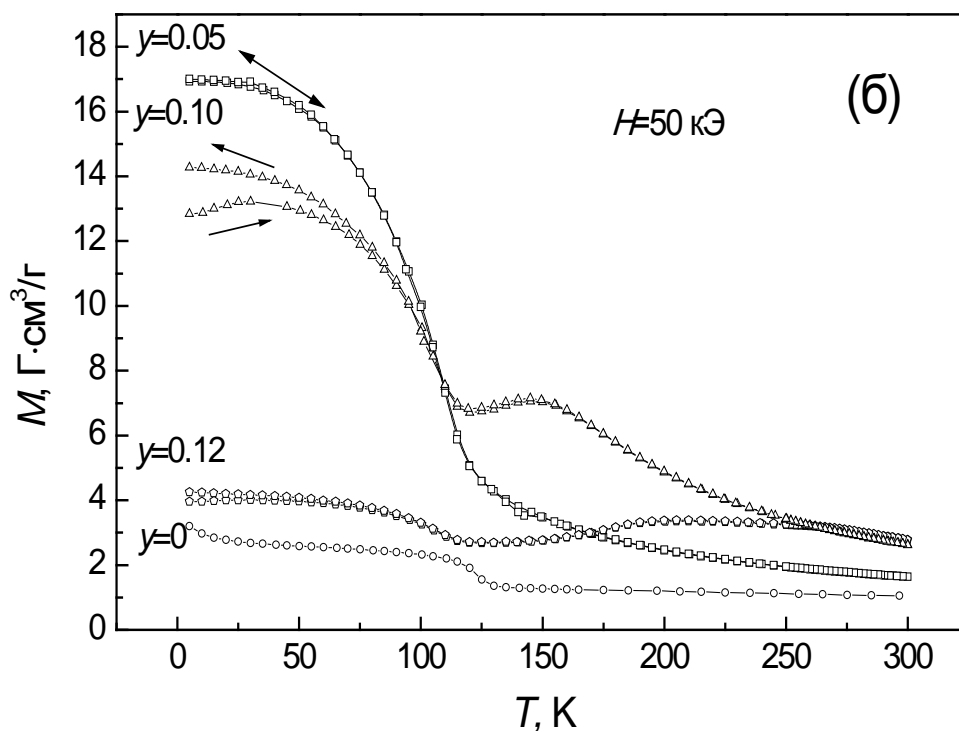
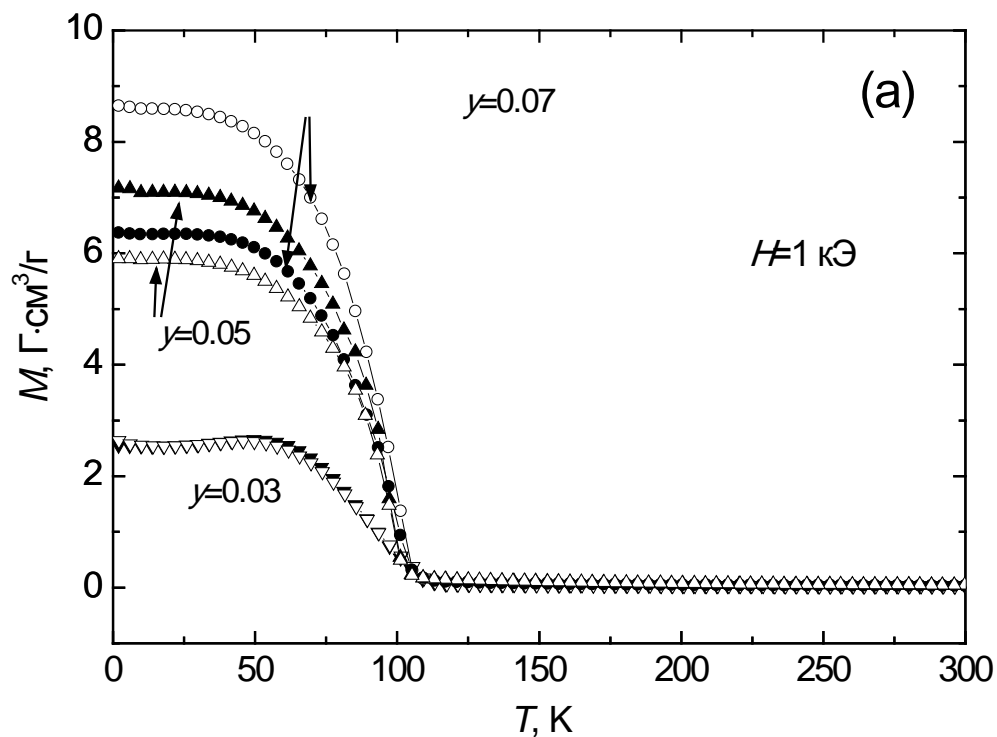


Рисунок 4.10. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, измеренные в магнитном поле $H=1$ кЭ (для составов с $y=0.03, 0.05, 0.07$) и 50 кЭ (для составов с $y=0, 0.05, 0.10$ и 0.12). На панели (а) светлые символы соответствуют кристаллам, выращенным в аргоне, темные символы – в кислороде.

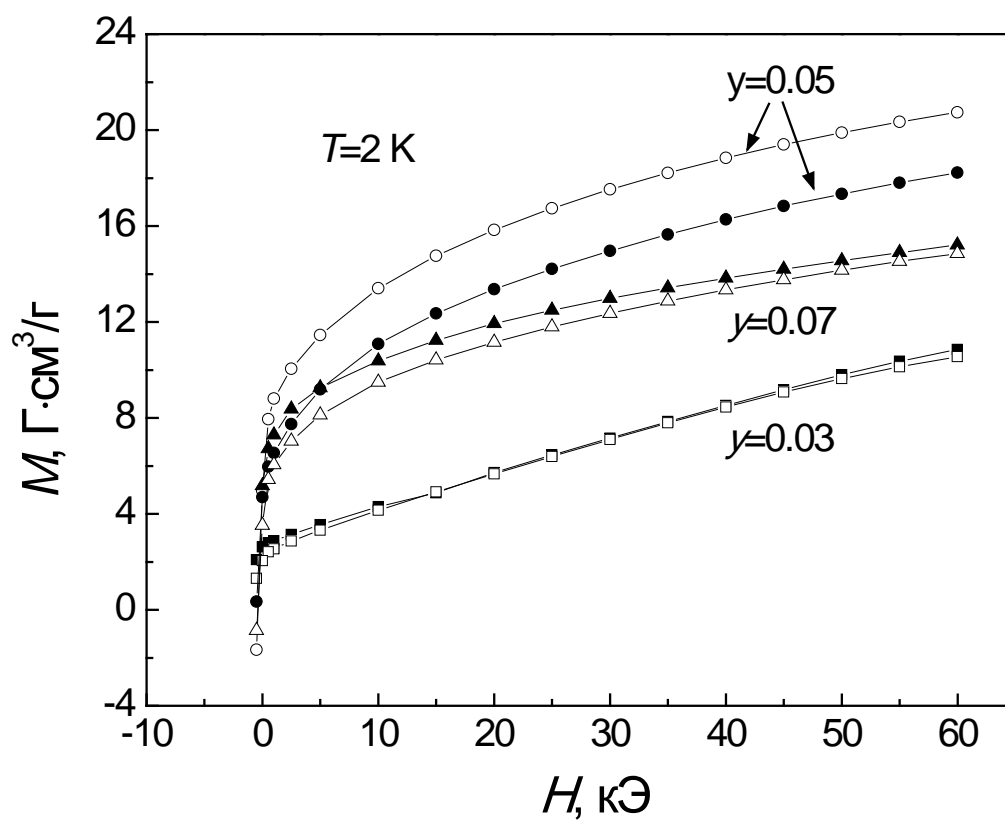


Рисунок 4.11. Полевые зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.03, 0.05, 0.07$, измеренные при $T=2\text{ K}$. Темные символы – кристаллы, выращенные в аргоне, светлые – в потоке кислорода O_2 .

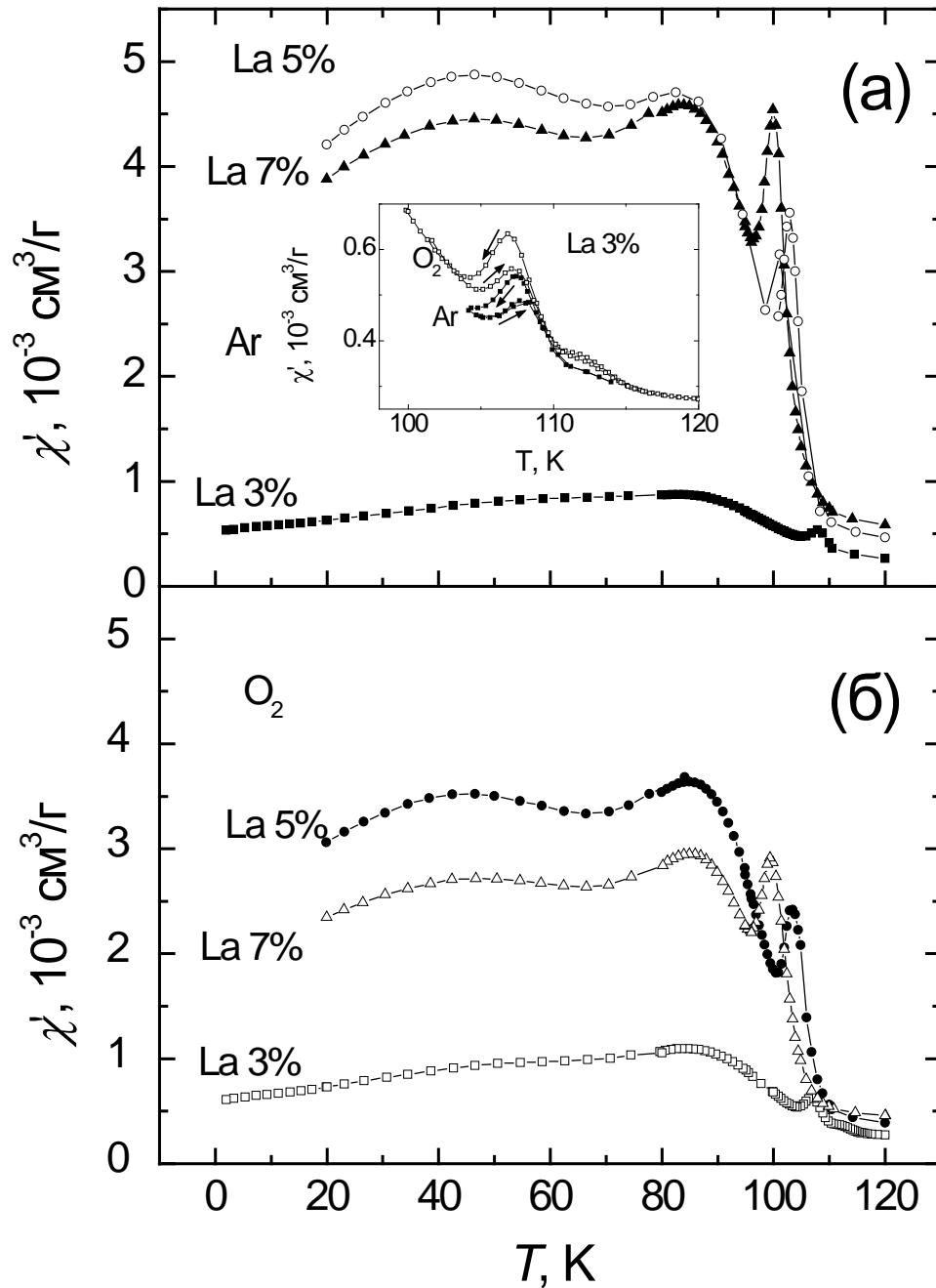


Рисунок 4.12. Температурные зависимости динамической восприимчивости χ' монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.03, 0.05$ и 0.07 , выращенных в аргоне (а) и в кислороде (б), измеренные при охлаждении на частоте $f=4\text{Гц}$ при амплитуде магнитного поля $H_{\perp}=1$ Э. На вставке показан температурный гистерезис в области пика при $T=100$ К для монокристаллов с $y=0.03$ [220].

пика имеется гистерезис: величина динамической магнитной восприимчивости, измеренная при охлаждении образца, больше, чем при измерениях в процессе нагревания. Вторая особенность температурной зависимости восприимчивости – широкий пик вблизи 85-90 К, положение которого от концентрации не зависит, а третья - слабая особенность при ~ 40 К. Для нелегированного монокристалла $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ (1) в температурных зависимостях динамической магнитной восприимчивости так же наблюдалось существование узкого пика в $T_C=T_N(G)$ и широкого максимума при более низких температурах (рисунок 4.2), который связывался с существованием дополнительной антиферромагнитной фазы С'-типа.

Смещение узкого пика в зависимости $\chi'(T)$ в сторону меньших температур с увеличением концентрации ионов La, т.е. уменьшение температуры Нееля основной G-антиферромагнитной фазы, указывает на ослабление антиферромагнитного сверхобмена. Зависимости $\chi'(T)$ кристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.03, 0.05, 0.07$ практически не зависят от частоты магнитного поля, что свидетельствует об отсутствии состояния кластерного стекла в данных манганитах при низких температурах.

Для монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.10$ и 0.12 , при температурах выше $T_N(G)$ в зависимостях $M(T)$ наблюдается дополнительный максимум, который смещается к высоким температурам при увеличении концентрации ионов La. Данный максимум наблюдался и в других работах на поликристаллах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ близких составов и связывался с существованием антиферромагнитной фазы С-типа, которая появляется при охлаждении в парамагнитной фазе и сохраняется вплоть до низких температур, ниже температуры перехода в G-антиферромагнитное состояние в оставшейся части кристалла [23, 215-217, 224]. Данная антиферромагнитная фаза связана с моноклинной кристаллической структурой $P2_1/m$ и орбитальным упорядочением [225]. Отметим, что температуры магнитного фазового перехода в антиферромагнитную фазу С-типа $T_N(C)$ и структурного перехода в моноклинную фазу с орбитальным упорядочением T_{OO} в ряде электронно-легированных манганитов совпадает, а для некоторых составов структурный переход и орбитальное упорядочение наступает при $T > T_N(C)$.

Согласно нейтронным данным [217] С-антиферромагнитная моноклинная орбитально-упорядоченная фаза возникает в $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ при $y \geq 0.06$ в слабоискаженной орторомбической структуре, ее объем увеличивается при легировании, и при $y=0.16$ эта фаза занимает 80% объема кристалла. При этом температуры структурного перехода и перехода из парамагнитного состояния в С-антиферромагнитное в манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ в области концентраций $y=0.10-0.20$ совпадают [224]. Замена антиферромагнитной фазы G-типа антиферромагнитной фазой С-типа при увеличении концентрации ионов La связывалась с конкуренцией сверхобмена и двойного обмена при росте концентрации электронов и структурных изменений, обусловленных различием ионных радиусов Ca и La [23].

Существование слабого ферромагнитного вклада в электронно-легированных манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, который обнаруживается в зависимостях $M(T)$ и $\chi'(T)$ при низких температурах, может иметь несколько объяснений. Он может быть обусловлен скосом магнитных моментов, который допускается для антиферромагнитной структуры G-типа (G-антиферромагнитное состояние характерно для нелегированного CaMnO_3), ферромагнитными областями в антиферромагнитной матрице, и также сосуществованием скошенной структуры. По нейтронным данным [216, 217] в поликристаллах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.02$ существуют только ферромагнитные нанокластеры в антиферромагнитной матрице G-типа, а дальнего ферромагнитного порядка нет. В составе с $y=0.09$ кроме ферромагнитных нанокластеров есть и скошенная антиферромагнитная структура, которая дает ферромагнитный вклад. Кроме того, в этом составе имеется дополнительно антиферромагнитная фаза C-типа, которая появляется при $y=0.06$, и ее объем растет с легированием. В исследованных нами монокристаллах, содержащих кислородные вакансии, естественно ожидать еще более сложную картину магнитных взаимодействий.

Кроме низкотемпературных измерений ($T < 300$ К) для монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ были проведены измерения в температурном интервале 300-600 К, т.е. в далекой парамагнитной области [220]. В области температур 300-600 К обратная парамагнитная восприимчивость описывается законом Кюри-Вейса. Значения парамагнитной температуры Кюри, определенной из подгонки $1/\chi(T)$, для кристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.05$ и 0.07 составили $\theta \approx -45$ К и $+32$ К, соответственно, а величина эффективного магнитного момента – $\mu_{\text{eff}} = 3.55$ μ_B и 3.70 μ_B . Следует отметить, что значения эффективного магнитного момента значительно меньше теоретических значений, рассчитанных для стехиометрических составов. Это может быть связано с тем, что в данных манганитах в парамагнитной области сохраняются антиферромагнитные корреляции [220].

4.2.1.2. Монокристалл и поликристалл $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$

Перейдем к рассмотрению магнитных свойств электронно-легированного манганита $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ и влияния на них нестехиометрии по кислороду, возникающей при росте монокристалла.

На рисунке 4.13 показаны температурные зависимости намагниченности монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ в поле $H=50$ кЭ. На кривой $M(H)$ наблюдается максимум при $T=150$ К и рост намагниченности при охлаждении ниже $T=100$ К. Так же как и в манганитах, легированных

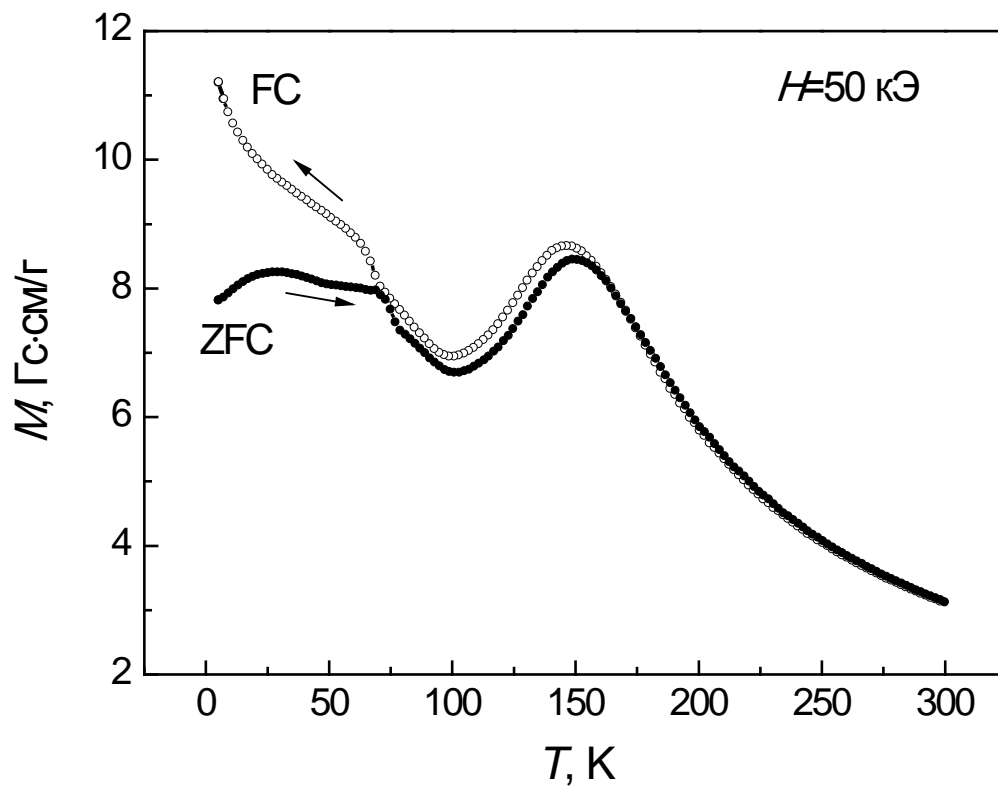


Рисунок 4.13. Температурные зависимости намагниченности монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ в поле $H=50$ кЭ, измеренные после охлаждения без магнитного поля (ZFC) и при охлаждении в магнитном поле (FC).

ионами La, пик при $T=150$ К связан с переходом в С-антиферромагнитную моноклинную орбитально-упорядоченную фазу, а низкотемпературная намагниченность связана с появлением слабого ферромагнитного вклада при переходе из парамагнитного в G-антиферромагнитное состояние в остальной части кристалла. Кривые намагниченности, измеренные после охлаждения без магнитного поля (ZFC) и в режиме охлаждения в магнитном поле (FC) немного различаются при $T < 150$ К и значительно расходятся при $T < 75$ К, указывая на неоднородное магнитное состояние, которое может быть связано с существованием ферромагнитных кластеров в G-антиферромагнитной фазе и/или с сосуществованием двух антиферромагнитных фаз G- и C-типа.

На рисунке 4.14 показаны кривые намагничивания монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$, измеренные при $T=4.2$ К. Линейный рост $M(H)$ в магнитных полях выше $H=20$ кЭ указывает на преимущественно антиферромагнитное состояние. Коэрцитивная сила, оцененная из ширины петли гистерезиса, измеренной после охлаждения без магнитного поля, составляет $H_c = 380$ Э, что свидетельствует о наличии ферромагнитного вклада. Полевые зависимости намагниченности, измеренные после охлаждения без магнитного поля и в магнитном поле $H=50$ кЭ, так же как и кривые $M(T)$ существенно отличаются (рисунок 4.14): после охлаждения в магнитном поле коэрцитивная сила манганита уменьшается до $H_c=300$ Э, а наклон кривой $M(H)$ становится сильнее. Отношение намагниченностей в поле $H=50$ кЭ при $T=4.2$ К составляет $M_{\text{FC}}/M_{\text{ZFC}}=1.4$. В работе [226] для поликристалла электронно-легированного манганита с таким же уровнем легирования $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$ также была обнаружена большая разница между намагниченностями, измеренными в режиме ZFC и FC: $M_{\text{FC}}/M_{\text{ZFC}} = 2.7$ при $T=10$ К, что объяснялось ростом размера ферромагнитных кластеров при охлаждении в магнитном поле. Величина ферромагнитного вклада для нашего монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ была оценена путем экстраполяции кривых намагничивания из области высоких магнитных полей на ось ординат и составила ~ 4.3 Гс·см³/Г (0.12 μ_B /Mn ion) для режима охлаждения без магнитного поля и 6.2 Гс·см³/Г (0.18 μ_B /Mn ion) для режима охлаждения в магнитном поле. Рост ферромагнитного вклада после охлаждения монокристалла в магнитном поле так же указывает на увеличение размера ферромагнитных областей.

На рисунке 4.15 показаны температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ и поликристаллического образца, который являлся заготовкой для монокристалла. В зависимости $\chi'(T)$ монокристалла так же наблюдаются две особенности: узкий пик при $T=90$ К, связанный с переходом в антиферромагнитное состояние G-типа с ферромагнитным вкладом, и размытый максимум при $T=150$ К, связанный с переходом из парамагнитного в С-антиферромагнитное состояние в части

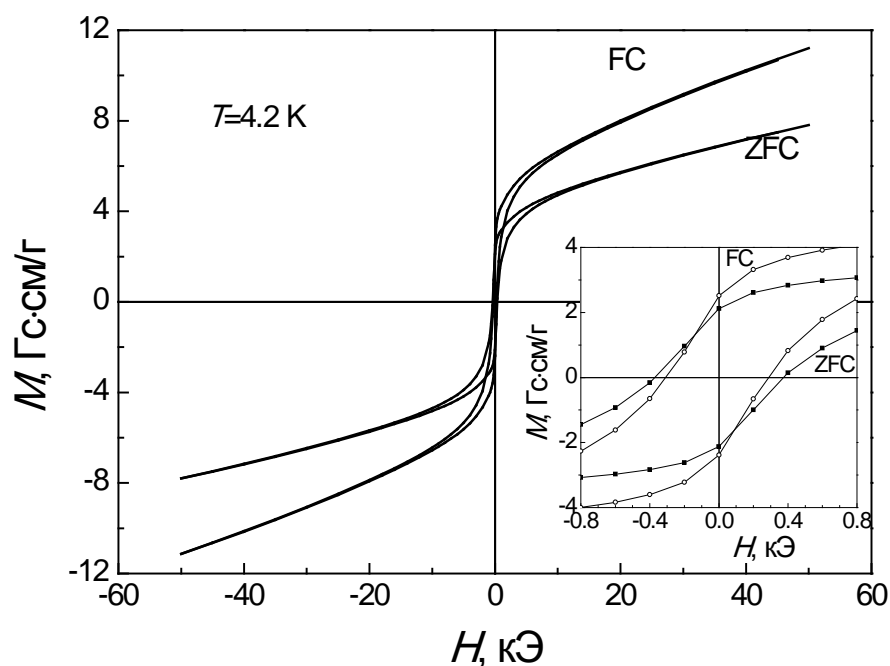


Рисунок 4.14. Изотермы намагниченности монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$, измеренные при $T=4.2$ К после охлаждения без магнитного поля (ZFC) и охлаждения в магнитном поле (FC). На вставке показаны фрагменты петли гистерезиса в области малых магнитных полей.

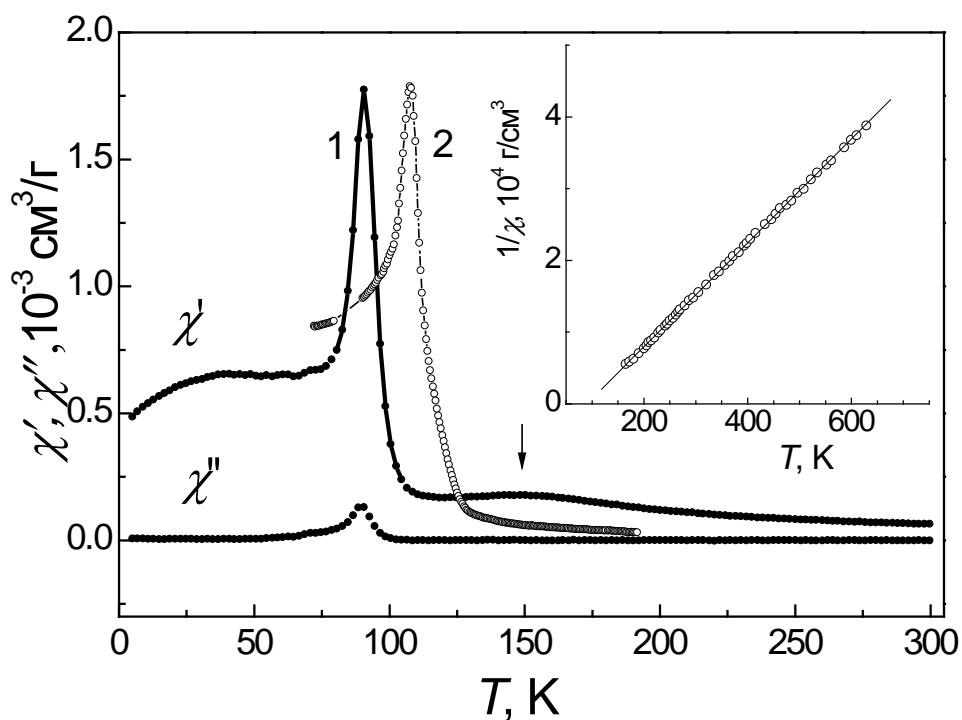


Рисунок 4.15. Температурные зависимости реальной и мнимой части динамической магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ (темные символы) и поликристалла (светлые символы). На вставке – обратная парамагнитная восприимчивость для монокристалла.

кристалла с моноклинной структурой. В то же время в температурной зависимости восприимчивости поликристалла наблюдается только один узкий пик при $T=108$ К.

Как было показано выше, в электронно-легированных манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y \leq 0.12$ температура низкотемпературного пика в зависимостях $\chi'(T)$ и $M(T)$ (т.е. температура перехода в G-антиферромагнитное состояние $T_N(\text{G})$) уменьшается с ростом концентрации ионов La^{3+} , тогда как высокотемпературный пик, связанный с появлением C-антиферромагнитной фазы с орбитальным упорядочением, $T_N(\text{C})$, сдвигается в сторону больших температур (см. рисунки 4.10 и 4.12). В случае монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ температура низкотемпературного пика в $\chi'(T)$ ниже, чем в поликристалле (рисунок 4.15). В то же время высокотемпературная особенность в температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости поликристалла отсутствует. Это объясняется большей концентрацией носителей заряда в монокристалле, возникающих за счет вакансий по кислороду, которые появляются в процессе роста монокристалла, и тем, что, по-видимому, для манганитов, легированных ионами Eu, состав $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ находится на границе фазовой диаграммы, где появляется C-антиферромагнитная фаза.

Таким образом, монокристалл манганита $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ имеет те же особенности магнитного состояния, что и манганиты, легированные ионами La, рассмотренные выше: имеется сосуществование двух антиферромагнитных фаз (высокотемпературной фазы C-типа с моноклинной структурой и низкотемпературной фазы G-типа) и ферромагнитных включений при низких температурах, хотя C-антиферромагнитная фаза появляется при больших концентрациях, чем в манганитах с La.

4.2.1.3. Монокристаллы $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$, $y \leq 0.12$

В предыдущих параграфах рассматривалось изменение магнитного состояния при замещении двухвалентного иона Ca трехвалентным ионом La. Рассмотрим, как меняются магнитные свойства CaMnO_3 при замещении ионов Ca четырехвалентными ионами Ce. Из электронейтральности на один замещающий ион Ce^{4+} возникает два иона Mn^{3+} , поэтому переход от антиферромагнитного состояния G-типа к антиферромагнитному состоянию C-типа в $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ происходит в более узком концентрационном интервале [23, 227], чем для $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ [215]. Это обстоятельство позволяет ожидать более сильное влияние атмосферы роста на свойства монокристаллов манганитов с Ce, чем в случае кристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$. Нами были исследованы монокристаллы $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ с содержанием ионов Ce $y=0.01, 0.08,$

0.10 и 0.12, выращенные в различных атмосферах [219] (атмосфере аргона, в потоке кислорода и под давлением кислорода 5 атм., см. таблицу 4.3).

На рисунке 4.16 показаны температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq 0.12$), измеренные в магнитном поле $H=50$ кЭ. Намагниченность монокристаллов с $y=0.01$ и $y=0.08$ растет при охлаждении ниже 120 К, что, как и в рассмотренных выше манганитах, связано с ростом ферромагнитного вклада в антиферромагнитной фазе G-типа [23, 215, 227]. Высокотемпературная область зависимости $M(T)$ описывается законом Кюри-Вейса. Рост парамагнитной температуры Кюри от $\theta=-160$ К для манганита с $y=0.01$ до $\theta=+80$ К для кристаллов с $y=0.08$ также свидетельствует об увеличении ферромагнитного вклада.

Петля магнитного гистерезиса для $y=0.01$ при $T=2$ К симметричная, величина коэрцитивной силы составляет $H_c=2360$ Э. Для состава $y=0.08$ петля смещена в сторону отрицательных полей, ширина петли составляет 370 Э.

С ростом легирования характер зависимости $M(T)$ существенно меняется: намагниченность кристаллов с $y=0.10$ и 0.12 ниже $T=120$ К сильно уменьшается, а в области выше $T=150$ К появляется максимум, положение которого при легировании смещается в сторону высоких температур, при этом величина намагниченности в максимуме уменьшается (рисунок 4.16).

На рисунке 4.17 показана температурная зависимость действительной и мнимой частей динамической магнитной восприимчивости χ' и χ'' монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$. Для кристаллов с $y=0.01$ и 0.08 вблизи $T=100$ К в зависимости $\chi'(T)$ наблюдается узкий пик. Этот пик соответствует фазовому переходу из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние G-типа с ферромагнитным вкладом. Температура Нееля $T_N(G)$ антиферромагнитной фазы G-типа немного уменьшается при увеличении легирования от $y=0.01$ до $y=0.08$. В области температур $T < 90$ К так же наблюдаются один ($y=0.01$) или два ($y=0.08$) широких пика магнитной восприимчивости, что связано со сложным магнитным состоянием манганитов ниже $T_N(G)$. Для данных образцов в зависимостях $\chi'(T)$ наблюдаются различия в режимах ZFC и FC, указывающие на неоднородное магнитное состояние.

Для кристаллов с $y=0.10$ и 0.12 в зависимости $\chi'(T)$, показанной на рисунке 4.17б, узкий пик вблизи 100 К отсутствует, и наблюдается широкий максимум при температурах $T=185$ К и 220 К, соответственно. Положения максимумов $\chi'(T)$ слегка смещены в сторону высоких температур относительно максимумов $M(T)$ (рисунок 4.16). Для кристалла с $y=0.12$ в зависимости $\chi'(T)$ так же виден размытый пик при $T \approx 153$ К (особенно четко он проявляется в производной $d\chi'/dT$).

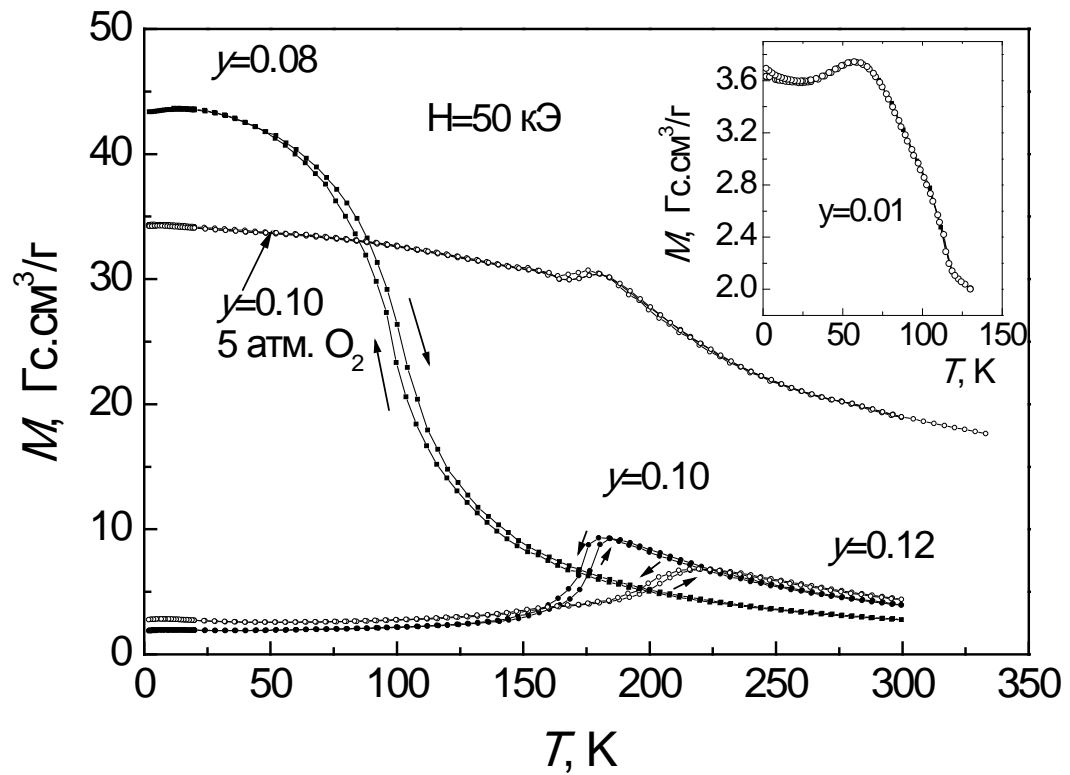


Рисунок 4.16. Температурная зависимость намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ в магнитном поле $H=50$ кЭ. На вставке – зависимость $M(T)$ для состава $y=0.01$. Стрелками указано направление хода измерения.

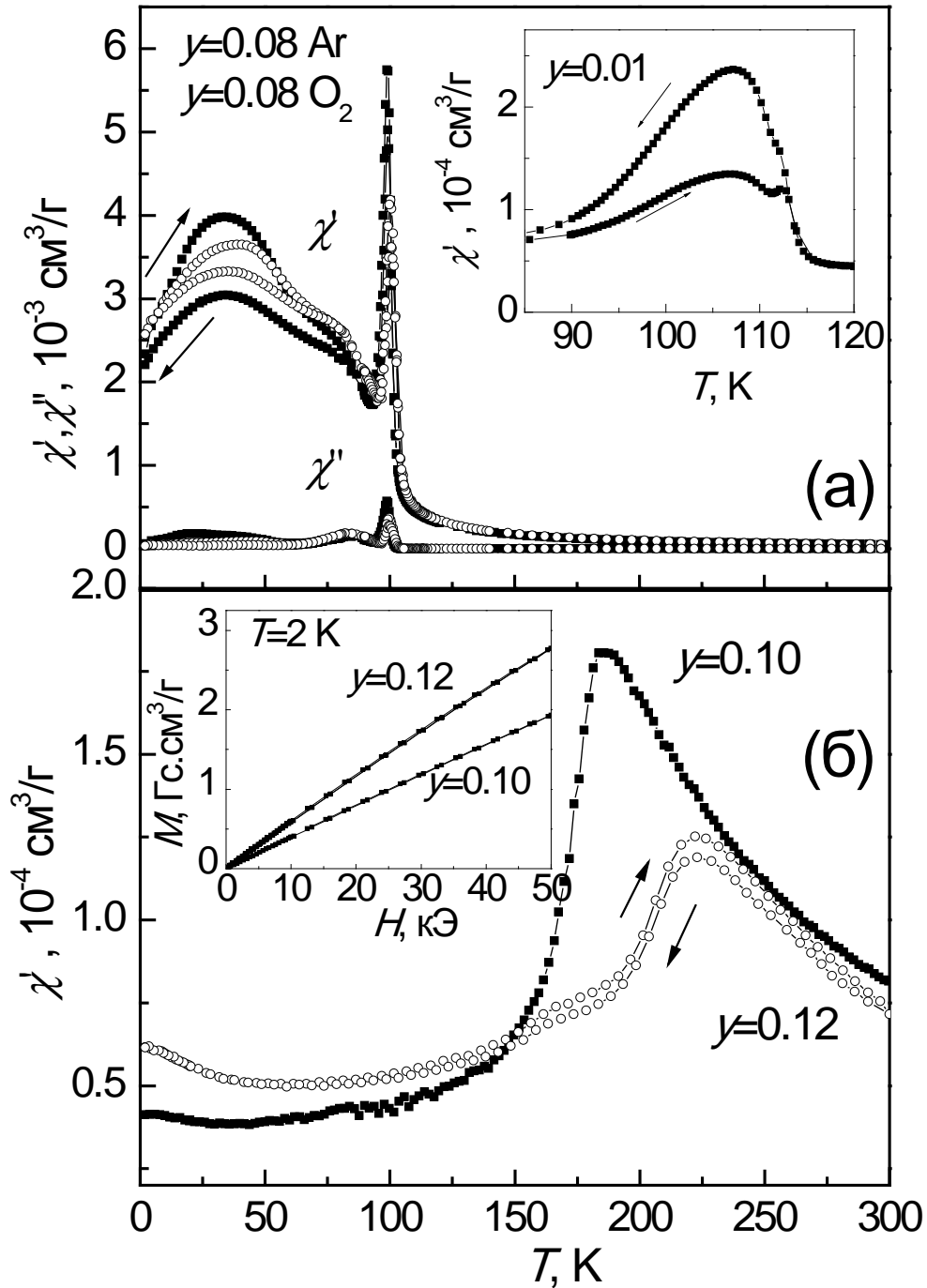


Рисунок 4.17. Температурная зависимость действительной и мнимой частей динамической магнитной восприимчивости χ' и χ'' монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ на частоте 80 Гц, при амплитудном значении поля $H = 4$ Э: а) для кристаллов с $y=0.08$, выращенных в потоке кислорода (светлые символы) и в атмосфере Ar (темные символы); б) для кристаллов с $y = 0.10$ и 0.12. На вставке верхней панели показана зависимость $\chi'(T)$ для кристалла с $y=0.01$, на вставке нижней панели – полевые зависимости намагниченности кристаллов с $y=0.10$ и 0.12.

Полевая зависимость намагниченности для кристаллов с $y=0.10$ и 0.12 при $T=2$ К в магнитных полях до $H=50$ кЭ имеет линейный вид (вставка рисунка 4.176), свидетельствующий об антиферромагнитном основном состоянии кристаллов. Как видно из наклона линейных зависимостей, восприимчивость кристалла с $y=0.12$ выше, чем для состава с $y=0.10$.

Рассмотрим влияние атмосферы роста на магнитные свойства монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$. На рисунке 4.16 показана температурная зависимость намагниченности монокристалла с $y=0.10$, выращенного под давлением кислорода 5 атмосфер. Зависимость $M(T)$ для этого манганита имеет аномальный вид: намагниченность в области температур 2-170 К весьма высокая, что существенно отличается от $M(T)$ кристалла с $y=0.10$, выращенного в потоке кислорода, и не наблюдался для других манганитов с электронным легированием. Однако положение максимума в зависимости $M(T)$, связанного с антиферромагнитной фазой С-типа, для обоих кристаллов практически совпадает: $T=184$ К для кристалла, выращенного в потоке кислорода, и $T=180$ К для кристалла, выращенного под давлением кислорода, т.е. соответствует одинаковому содержанию церия. Предполагая, что в кристалле с $y=0.10$, выращенном под давлением кислорода, наряду с фазой С-типа имеется дополнительная магнитная фаза, было произведено вычитание зависимостей $M(T)$ для двух кристаллов. Результирующая кривая дает вид зависимости $M(T)$, характерный для ферромагнетика с температурой Кюри, определенной по положению экстремума dM/dT , равной $T_C=175$ К. Ферромагнитный вклад с температурой Кюри почти в 2 раза большей, чем T_C ферромагнитного вклада фазы G-типа, может быть связан с областями, обогащенными дырочными носителями. Для дырочных манганитов, как известно, T_C растет при увеличении концентрации дырок. Источником дырок в нашем монокристалле могут быть вакансии по катионной подрешетке.

Сравнивая магнитные данные, полученные нами для монокристаллов электронно-легированных манганитов на основе CaMnO_3 с замещением ионов Ca, можно сделать вывод о том, что в манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ при слабом легировании ($y \leq 0.05$) в области температур 100 ± 10 К наблюдается магнитный фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние G-типа с ферромагнитным вкладом. Данные динамической магнитной восприимчивости и полевых зависимостей намагниченности указывают на сложный характер магнитного состояния и на то, что ферромагнитный вклад скорее обусловлен существованием ферромагнитных областей. Наибольший ферромагнитный вклад в манганитах с замещением двухвалентных ионов Ca трехвалентными ионами La наблюдается для $y=0.05$, а при замещении ионами Ce – для $y=0.08$.

При увеличении уровня легирования ферромагнитный вклад в намагниченности и магнитной восприимчивости уменьшается, и в интервале температур 150-200 К появляются признаки перехода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное С-типа, которое связано с

моноклинной структурой и орбитальным упорядочением. Температура данного перехода растет с увеличением уровня легирования. 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: антиферромагнитной G-типа и антиферромагнитной C-типа, которое связано с сосуществованием двух кристаллографических фаз: орторомбической и моноклинной, соответственно. Для системы $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ при концентрациях замещающего элемента $y=0.10-0.12$ по данным магнитных измерений преобладает C-антиферромагнитная фаза. Это объясняется тем, что замещение двухвалентных ионов Ca четырехвалентными ионами Ce приводит к тому, что концентрация носителей заряда (формально – концентрация ионов Mn^{3+}) в два раза выше, чем при замещении трехвалентными ионами La или Eu [23, 227].

На рисунке 4.18 показаны концентрационные зависимости намагниченности, измеренной в поле $H=50$ кЭ при $T=2$ К и $T=5$ К, для исследованных нами монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ и, для сравнения, данные для поликристаллов таких же манганитов, взятые из [23, 215].

В концентрационных зависимостях намагниченности $M(y)$ при $T=4.2$ К манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$, наблюдается максимум, обусловленный конкуренцией двух фаз – антиферромагнитной фазы G-типа с ферромагнитным вкладом и антиферромагнитной фазы C-типа без ферромагнитного вклада. В монокристаллах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ максимум в зависимости $M(y)$ сдвинут в сторону меньших концентраций легирующего элемента y по сравнению с поликристаллами, что обусловлено дополнительным вкладом кислородных вакансий, которые, так же как ионы La^{3+} , являются донорами. Методами рентгеновской фотоэлектронной Mп 3s-спектроскопии и рентгеновского микроанализа был установлен химический состав монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ [200]. Во всех кристаллах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ содержались вакансии по кислороду и катионам, при этом степень нестехиометрии по кислороду была больше. Например, реальный состав монокристалла $\text{Ca}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{MnO}_{3-\delta}$, выращенного на воздухе, был $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.07}\text{MnO}_{2.76}$ [200].

Для системы монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ [219], по сравнению с поликристаллами [23], происходит сдвиг концентрационной зависимости низкотемпературной намагниченности $M(y)$ в сторону больших концентраций Ce (рисунок 4.18), причем сдвиг тем больше, чем выше окислительная способность атмосферы роста. По-видимому, такой сдвиг обусловлен преобладающим дефицитом по катионным подрешеткам, приводящим к появлению акцепторов и донорно-акцепторной компенсации. О преобладающей дефектности по катионам в $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ свидетельствует аномальное поведение зависимости $M(T)$ для кристалла с $y=0.10$, выращенного под давлением кислорода 5 атм., по сравнению с зависимостью $M(T)$ для кристалла того же состава, выращенного в потоке кислорода (рисунок 4.16).

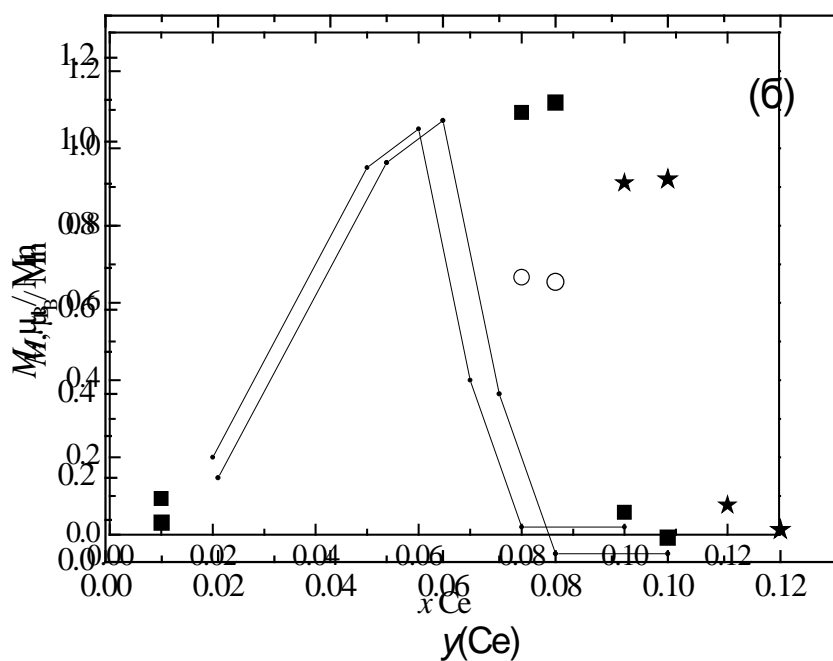
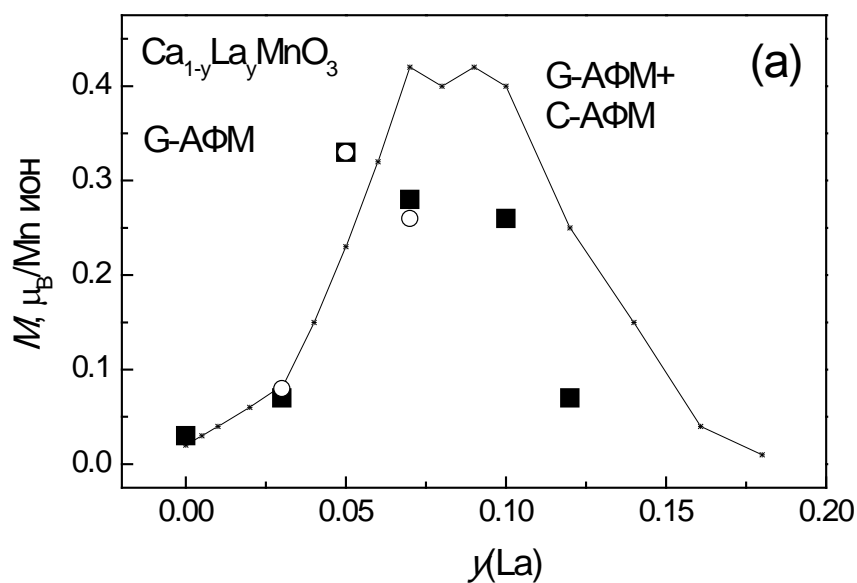


Рисунок 4.18. Концентрационные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ (а) и $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ (б), измеренные в поле 50 кЭ при $T=5$ К (символы), и поликристаллов из [23, 215] (линии). Квадраты соответствуют монокристаллам, выращенным в кислороде, кружки – в аргоне, звездочки – под давлением кислорода 5 атм.

Как показывает сравнение свойств моно- и поликристаллов систем $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}$), монокристаллы обладают высокой дефектностью, как по анионной, так и по катионной подрешеткам. Очевидно, при исследовании свойств электронно-легированных манганитов необходимо учитывать такую дефектность, а также тенденцию к упорядочению кислородных вакансий.

Результаты магнитных измерений монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}(\text{La}, \text{Eu}, \text{Ce})_y\text{MnO}_{3-\delta}$ вполне укладываются в рамки представлений о магнитном состоянии системы, основанных на нейтронных и магнитных данных для поликристаллов $\text{Ca}_{1-y}(\text{La}, \text{Ce})_y\text{MnO}_3$ [216, 217, 227], с учетом большого числа вакансий в исследованных монокристаллах. Результаты порошковой дифракции нейтронов и малоуглового рассеяния для системы $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, $0 \leq y \leq 0.20$ [216, 217] указывают на неоднородный магнетизм – наномасштабное фазовое разделение при концентрациях $y < 0.06$, связанное с сосуществованием наноразмерных ферромагнитных кластеров и скошенной спиновой структуры в антиферромагнитной фазе G-типа. Для концентраций $y > 0.06$ при росте объема C-антиферромагнитной моноклинной фазы за счет орторомбической G-антиферромагнитной фазы происходит крупномасштабное фазовое разделение. Нейтронное исследование системы $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$, $0.00 \leq y \leq 0.167$ [227] также показывает магнитное фазовое разделение, однако ферромагнитные кластеры обнаружены не были, а ферромагнитный вклад в G-антиферромагнитной фазе связывался со скошенной спиновой структурой.

Авторы работ [216, 217, 227] предполагают, что магнитное фазовое разделение обусловлено электронными неоднородностями. Как было показано для дырочных манганитов [104, 108, 186], доказательства фазового разделения в электронной подсистеме могут быть получены при совместных исследованиях оптических и транспортных свойств. Поэтому ниже мы перейдем к рассмотрению транспортных и оптических свойств электронно-легированных манганитов.

4.2.2. Эволюция зарядовой подсистемы $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$

Транспортные свойства электронно-легированных манганитов, которые были известны в литературе, в основном, изучались на поликристаллах [23, 227-230]. В настоящем параграфе будут представлены результаты исследования монокристаллов манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$.

На рисунках 4.19-4.21 показаны температурные зависимости электросопротивления монокристаллов электронно-легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с $\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ce}$. Из сравнения рисунков видно, что в парамагнитной области (от ~ 200 К до 300 К) сопротивление

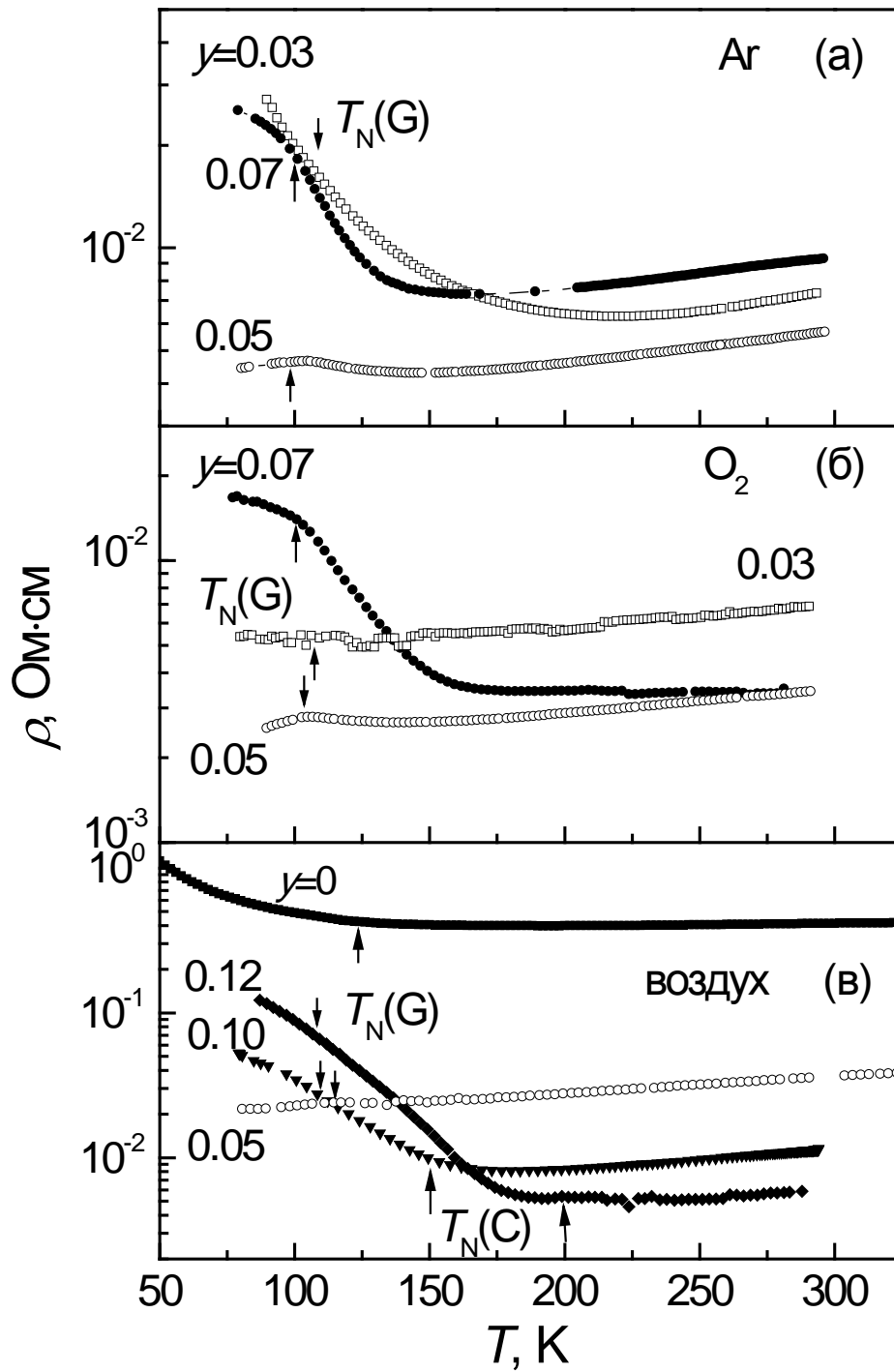


Рисунок 4.19. Температурные зависимости электросопротивления монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, выращенных в аргоне (а), в кислороде (б) или на воздухе (в).

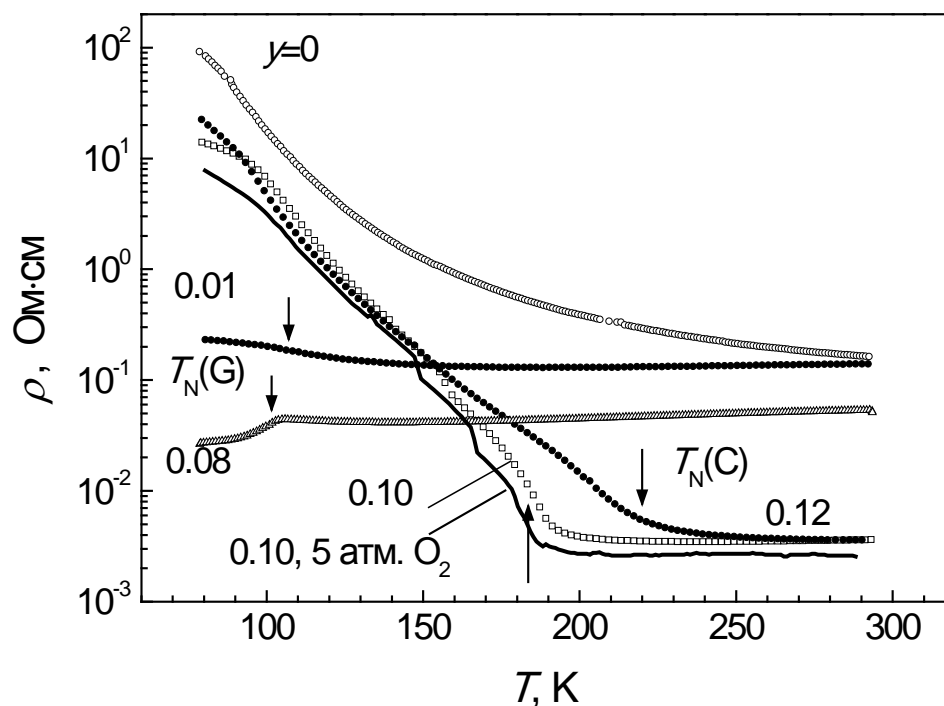


Рисунок 4.20. Температурные зависимости электросопротивления монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$, выращенных в потоке кислорода (символы) и под давлением кислорода 5 атм. (линия). Стрелками показаны температуры Нееля антиферромагнитной фазы G- и C-типа ($T_N(\text{G})$ и $T_N(\text{C})$)

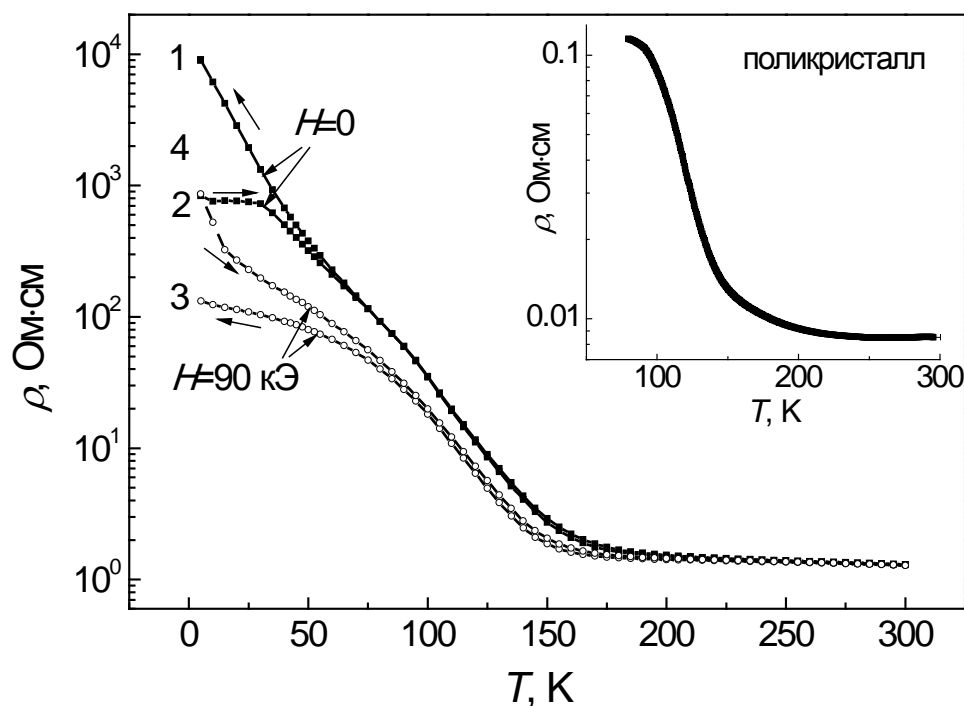


Рисунок 4.21. Температурные зависимости электросопротивления монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$, измеренные без магнитного поля (темные символы) и в магнитном поле $H=90$ кЭ (светлые символы). Стрелки указывают ход измерения, цифры на кривой – порядок измерения кривых в цикле. На вставке показана зависимость $\rho(T)$ для поликристалла.

манганитов уменьшается при увеличении легирования до $y=0.15$. Зависимость $\rho(T)$ для составов с $0.03 \leq y \leq 0.12$ при $T > T_N(G)$ имеет положительный температурный коэффициент $d\rho/dT$, что указывает на металлический характер сопротивления. Для кристаллов с одинаковым уровнем легирования, но выращенных в разной атмосфере, величина сопротивления в парамагнитной области (например, при $T=300$ К) выше в случае роста монокристалла в аргоне (рисунок 4.19а). Это может быть связано с тем, что при большом количестве вакансий, возникающих при использовании атмосферы аргона в процессе роста монокристалла, возможно их упорядочение, как это было показано для монокристаллов нелегированных манганитов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ [197, 198].

Обратим внимание на то, что для манганита $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ сопротивление монокристалла вблизи комнатной температуры на два порядка выше, чем у поликристалла, который являлся заготовкой для выращивания монокристалла (рисунок 4.21). При этом сопротивление поликристалла сравнимо с тем, которое было приведено в работе [23]. Сопротивление монокристалла слабо увеличивается при охлаждении от $T=300$ К до $T_N(C)=150$ К, т.е. имеет полупроводниковый характер. Большая величина сопротивления и полупроводниковый ход зависимости $\rho(T)$ для монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ в парамагнитной области может быть связано с упорядочением кислородных вакансий, возникающих при росте монокристалла.

При переходе из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние изменения, происходящие в температурной зависимости сопротивления $\rho(T)$, различаются для кристаллов электронно-легированных манганитов, в которых по магнитным данным преобладает антиферромагнитная фаза G-типа или C-типа, поэтому при рассмотрении транспортных свойств мы будем рассматривать эти группы манганитов отдельно.

4.2.2.1 Манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с антиферромагнитной фазой G-типа.

Для электронно-легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с преобладающей G-антиферромагнитной фазой и наибольшим ферромагнитным вкладом вблизи $T_C=T_N(G)$ (с $y=0.05$ в случае манганитов, легированных ионами La и с $y=0.08$ в случае манганитов, легированных ионами Ce, рисунок 4.22) имеется максимум в зависимости $\rho(T)$, связанный с критическим рассеянием носителей заряда, что характерно для проводящих ферромагнитных материалов вблизи температуры Кюри. Кроме того, имеется тенденция сохранения металлического характера $\rho(T)$ ниже $T_N(G)$, однако при низких температурах наблюдается небольшой рост сопротивления, который сильнее проявляется в манганитах, легированных La (рисунок 4.22а). Для кристалла $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$, выращенного на воздухе, энергия активации в

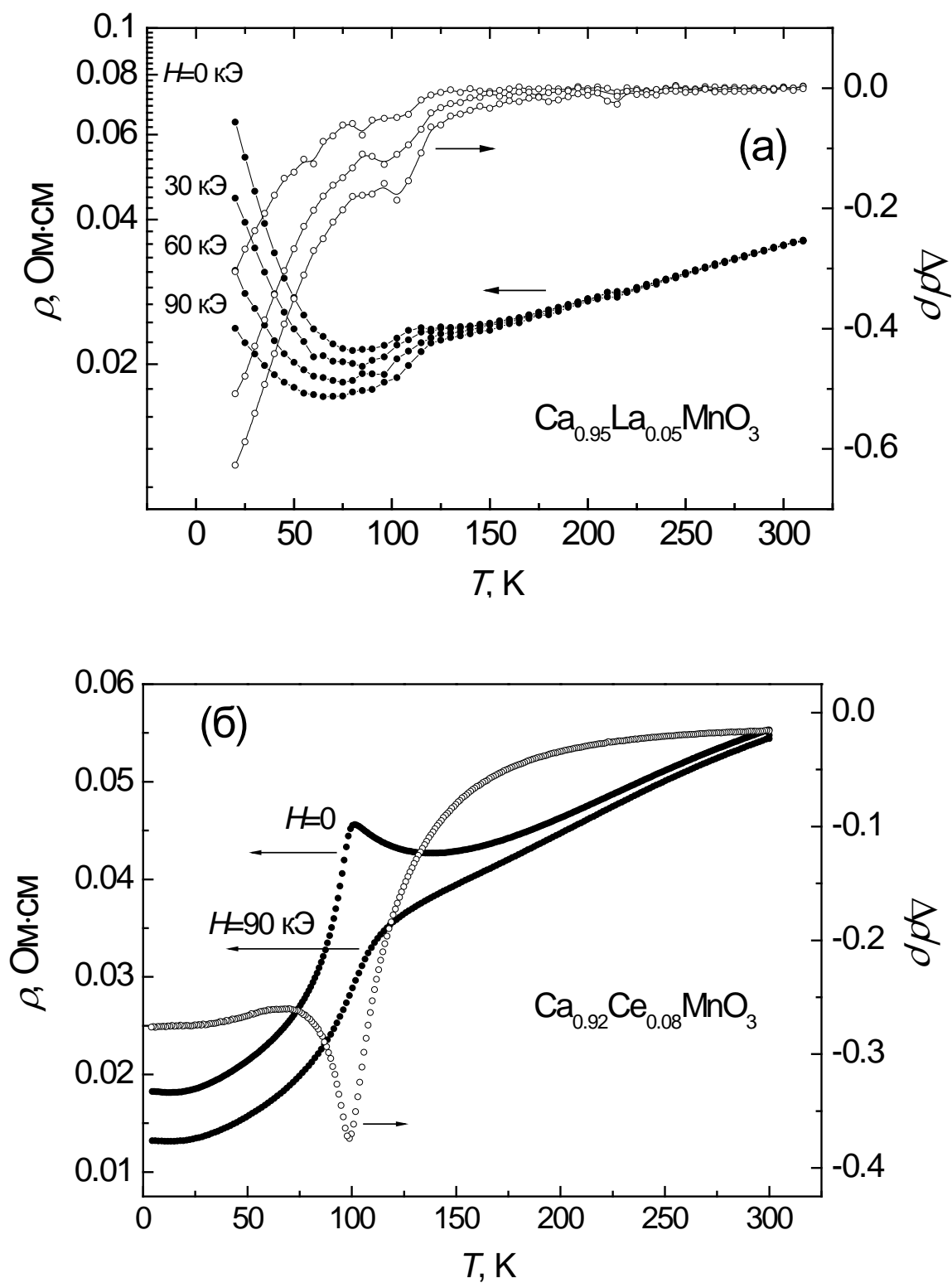


Рисунок 4.22 Температурные зависимости сопротивления, измеренные без магнитного поля и в магнитном поле до $H=90$ кЭ, и магнитосопротивления для монокристаллов $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$ (а) и $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ (б).

интервале температур 30-60 К мала ($E_a^p = 4$ мэВ) и уменьшается при температурах ниже 30 К. Это можно объяснить существованием в диэлектрической матрице слабо связанных между собой «металлических» капель. Существование полупроводникового характера температурной зависимости сопротивления, т.е. отрицательная производная $d\rho/dT$, для монокристаллов $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$ при низких температурах, в отличие от металлического, наблюдаемого в монокристаллах $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$, связано с меньшей стабильностью металлического состояния при большем размере замещающего катиона. Ионные радиусы в 12-кратной координации для ионов Ce^{4+} , La^{3+} и Ca^{2+} равны 1.14 Å, 1.36 Å и 1.34 Å, соответственно [231].

Отметим, что в поликристаллах $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ [23, 227], в отличие от монокристаллов, сопротивление возрастало при охлаждении ниже $T_C = T_N(G)$, что обусловлено спин-зависимым рассеянием носителей на границах зерен.

Отрицательное магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho$ наблюдается во всех кристаллах вблизи и ниже температур магнитных фазовых переходов (рисунок 4.22). В монокристаллах $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ наблюдается один пик $\Delta\rho/\rho$ вблизи $T_C=T_N(G)$, связанный с уменьшением рассеяния на спиновом беспорядке. Относительно небольшая величина магнитосопротивления кристалла с $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$ по сравнению с $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ связана с меньшей намагниченностью манганита, легированного ионами La. Рост абсолютной величины $\Delta\rho/\rho$ при низких температурах для $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$, возможно, вызван увеличением объема ферромагнитных металлических капель и вероятности туннелирования носителей между каплями в магнитном поле, подобно случаю слабо-легированных дырочных манганитов [232]. Для кристалла $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ ниже $T_C=T_N(G)$ магнитосопротивление выходит на постоянную величину. Отметим, что нами не обнаружено гигантское значение магнитосопротивления для монокристалла манганита $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$, о котором сообщалось в работе [23]: отношение сопротивлений в магнитном поле и без поля для нашего монокристалла составляет всего $\rho_0/\rho_{9T}=1.4$. Наиболее вероятная причина гигантской величины магнитосопротивления, полученной в работе [23], – поликристалличность образца и туннельное магнитосопротивление.

4.2.2.2 Манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с антиферромагнитной фазой С-типа

$\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$

В отличие от слаболегированных манганитов на основе CaMnO_3 , в которых по магнитным данным при низких температурах основной является антиферромагнитная фаза G-типа, в

электронно-легированных манганитах $\text{Ca}_{1-y}(\text{La,Ce})_y\text{MnO}_3$, $y=0.10, 0.12$, при переходе из парамагнитной фазы в С-антиферромагнитную фазу с моноклинной структурой и орбитальным упорядочением происходит смена металлического поведения электросопротивления на полупроводниковое. Рост сопротивления при охлаждении ниже $T_N(\text{C})$ составляет более двух порядков. При этом в области $T < T_N(\text{C})$ наблюдается небольшой излом (рисунок 4.23).

В температурной зависимости магнитосопротивления и производной сопротивления $d\rho/dT$ кристаллов с антиферромагнитной фазой С-типа наблюдаются несколько особенностей. Для кристаллов, легированных ионами La с $y=0.10$ и 0.12 , (рисунок 4.23) имеются две особенности. Из сравнения с данными намагниченности (рисунок 4.17) видно, что одна особенность магнитосопротивления находится в области перехода из парамагнитной фазы с ферромагнитными корреляциями в С-антиферромагнитную (для $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ при $T \approx 150$ К, а для $\text{Ca}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{MnO}_3$ при $T \approx 157$ К), и связана с переходом «металл-изолятор», обусловленным локализацией носителей при структурном переходе из орторомбической фазы в моноклинную фазу с орбитальным упорядочением. Другая особенность при температуре Кюри ферромагнитного вклада $T_C \approx 110$ К связана с подавлением критического рассеяния носителей заряда при приложении магнитного поля вблизи перехода в антиферромагнитную фазу G-типа, так же как и в слабелегированных манганитах (рисунок 4.22).

$\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$

Для монокристалла манганита, легированного ионами Eu, $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ на кривой $\rho(T)$ в области температур ниже $T_{\text{CO}}=150$ К также наблюдается излом (рисунок 4.21). В температурной зависимости производной сопротивления $d\rho/dT$ наблюдается максимум при $T=135$ К и дополнительное «плечо» в области $T \approx 90$ К (рисунок 4.24). Эти же две «особые точки» проявляются и в температурной зависимости магнитосопротивления (на рисунке отмечены стрелками).

Сравнивая с данными температурной зависимости намагниченности и динамической магнитной восприимчивости, мы связываем низкотемпературную особенность в локальной энергии активации и магнитосопротивлении в $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ с переходом в G-антиферромагнитную фазу, которая сосуществует в монокристалле с С-антиферромагнитной фазой при низких температурах. Появление G-антиферромагнитной фазы связано с появлением слабого ферромагнетизма, создаваемого отдельными ферромагнитными проводящими областями. Магнитное поле увеличивает объем ферромагнитных металлических областей, приводя к увеличению вероятности туннелирования носителей заряда между этими областями. Высокотемпературная особенность в магнитосопротивлении $\Delta\rho/\rho$ и локальной энергии

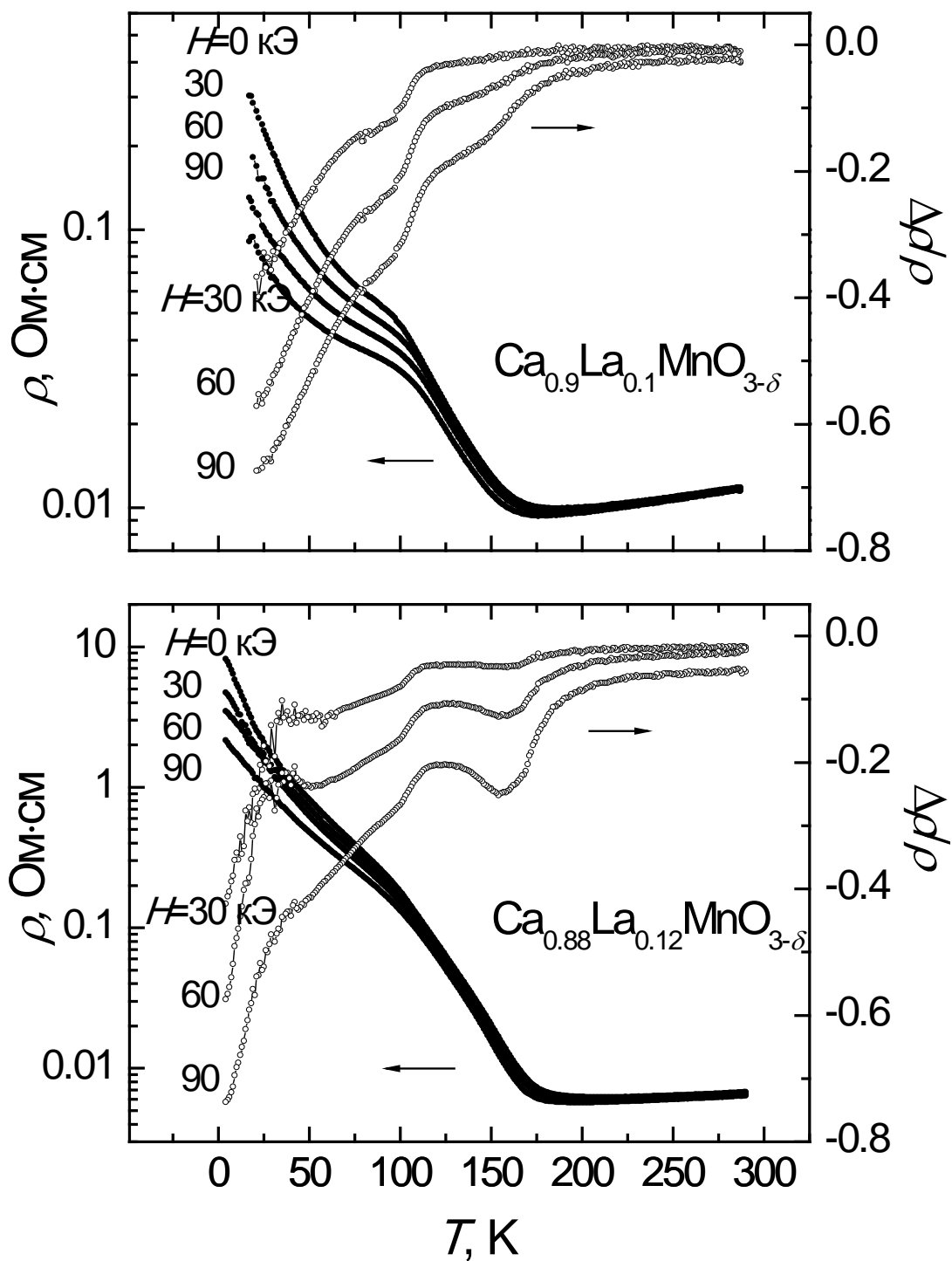


Рисунок 4.23. Температурные зависимости электросопротивления, измеренного без магнитного поля и в поле до 90 кЭ, и магнитосопротивления для монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$: с $y=0.10$ (а) и $y=0.12$ (б).

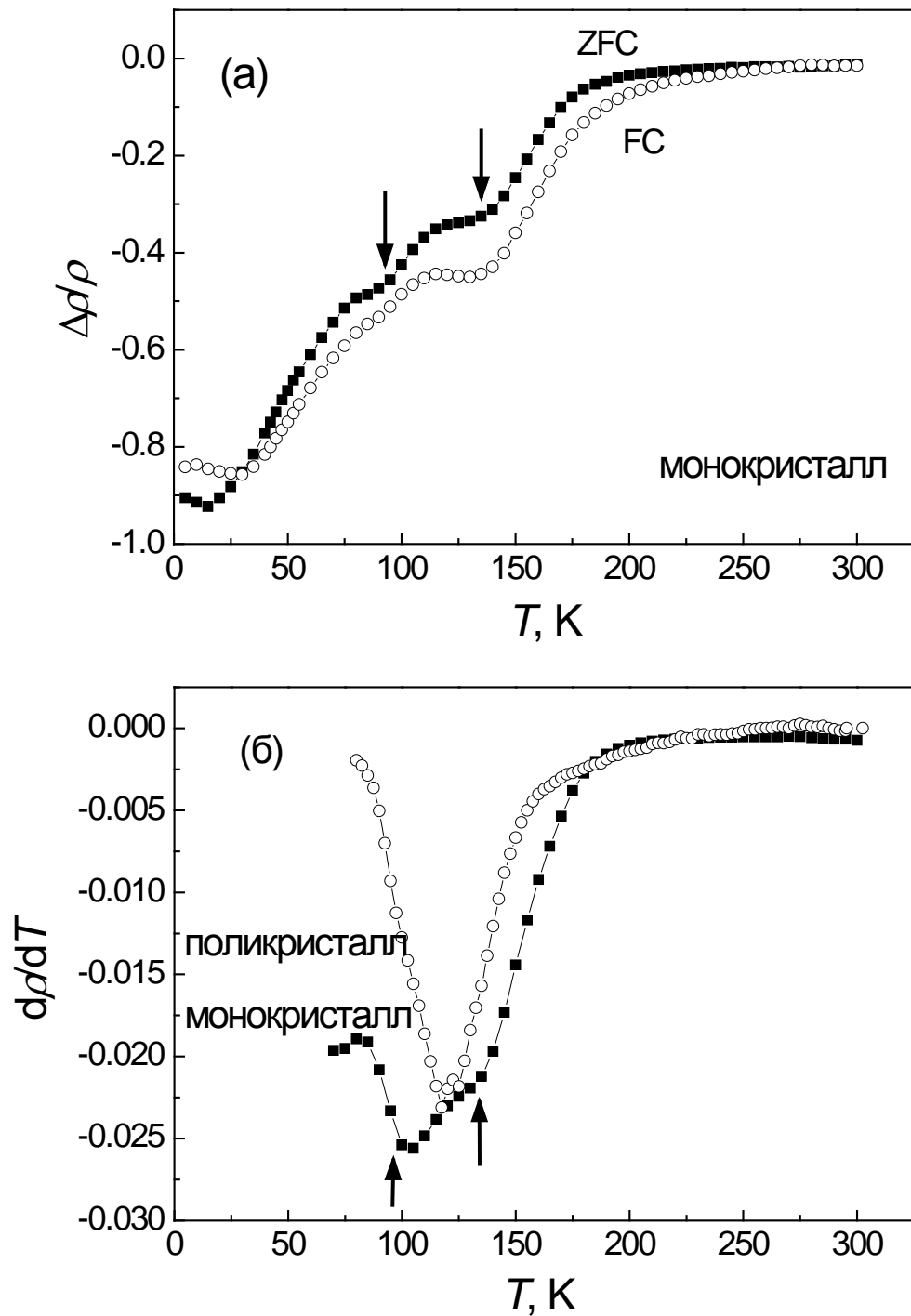


Рисунок 4.24. Температурные зависимости магнитосопротивления в поле $H=90$ кЭ после охлаждения без магнитного поля и в магнитном поле (а) и производной сопротивления $d\rho/dT$ (б) монокристалла и поликристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$. Стрелками показано положение особенностей на температурной зависимости $\chi'(T)$ (рисунок 4.15).

активации ($T=135$ К) связана, по нашему мнению, с переходом в антиферромагнитную фазу С-типа, и положение особенности соответствует $T_N(C)$, а температура $T=150$ К дополнительного слабого максимума в зависимости $\chi'(T)$ связана со структурным переходом из орторомбической в моноклинную структуру с орбитальным упорядочением T_{OO} .

$Ca_{1-y}Ce_yMnO_3$

Для манганитов, легированных ионами Се, картина более сложная, чем в рассмотренных выше кристаллах с ионами La. На рисунке 4.25а и 4.25б показаны температурные зависимости электросопротивления и магнитосопротивления монокристаллов $Ca_{1-y}Ce_yMnO_3$ с $y=0.10$ и 0.12 . В зависимости $\Delta\rho/\rho(T)$ имеются три особенности при тех же температурах, что у производной сопротивления по температуре $d\rho/dT$, показанной на рисунке 4.25в.

Для системы $Ca_{1-y}Ce_yMnO_3$ методом синхротронной рентгеновской порошковой дифракции было обнаружено зарядовое упорядочение в моноклинной фазе [227] (рисунок 4.26). При этом кроме зарядового упорядочения, температура которого увеличивается от $T=173$ К с ростом концентрации Се выше $y=0.1$, имеется еще два фазовых перехода: переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние С-типа при $T=152$ К (165 К и 145 К для $y=0.125$ и 0.167) и появление новой «магнитной зарядово-упорядоченной» фазы при $T=107$ К (125 К и 112 К для $y=0.125$ и 0.167).

Исходя из приведенной фазовой диаграммы, высокотемпературную особенность в температурной зависимости магнитосопротивления (рисунок 4.25) при $T=185$ К и 202 К для $y=0.10$ и 0.12 , соответственно, мы связываем с переходом в состояние с зарядовым упорядочением. В этом случае магнитосопротивление обусловлено влиянием магнитного поля на переход из состояния с делокализованными носителями и ферромагнитными флуктуациями в состояние с локализованными носителями и антиферромагнитными флуктуациями. О существовании ферромагнитных спиновых флуктуаций для кристаллов $Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ и $Ca_{0.88}Ce_{0.12}MnO_3$ свидетельствует положительная парамагнитная температура Кюри $\theta=110$ К [219]. Ранее смена ферромагнитных спиновых флуктуаций, существующих при температурах выше T_{CO} , на антиферромагнитные флуктуации ниже T_{CO} , была обнаружена в [233] для электронно-легированного манганита $Ca_{0.82}Bi_{0.18}MnO_3$ методом неупругого рассеяния нейтронов. В этой же работе было показано, что при температуре орбитального/зарядового упорядочения $T_{OO/CO}$ динамическая магнитная восприимчивость имеет максимум. Восприимчивость чувствительна к смене ферромагнитных флуктуаций на антиферромагнитные флуктуации в зарождающейся изолирующей антиферромагнитной фазе С-типа с орбитальным/зарядовым упорядочением и уменьшается ниже $T_{OO/CO}$.

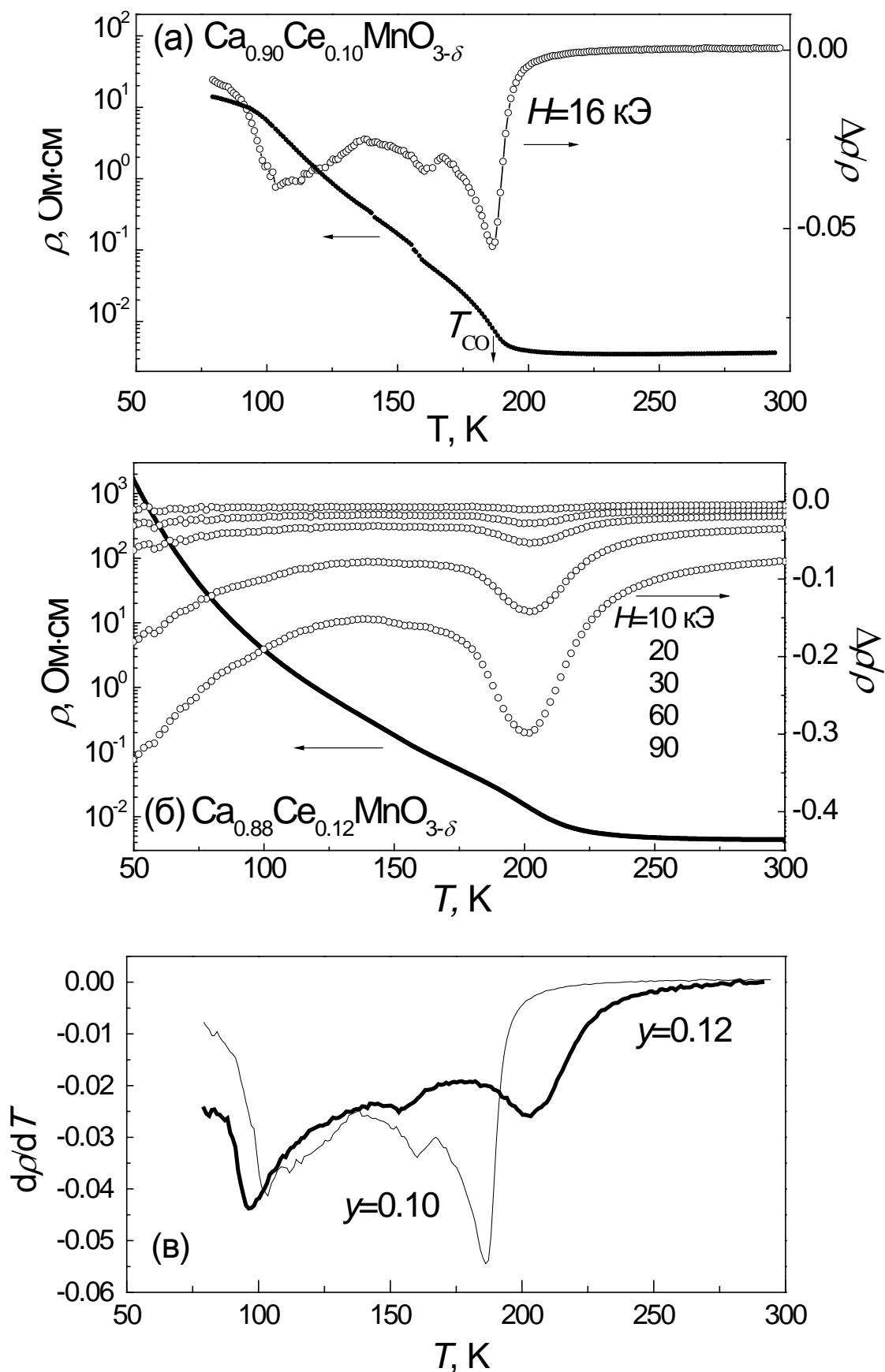


Рисунок 4.25. Температурные зависимости электросопротивления и магнитосопротивления монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$, с $y=0.10$ (а), $y=0.12$ (б) и температурные зависимости производной сопротивления по температуре $d\rho/dT$ для обоих кристаллов.

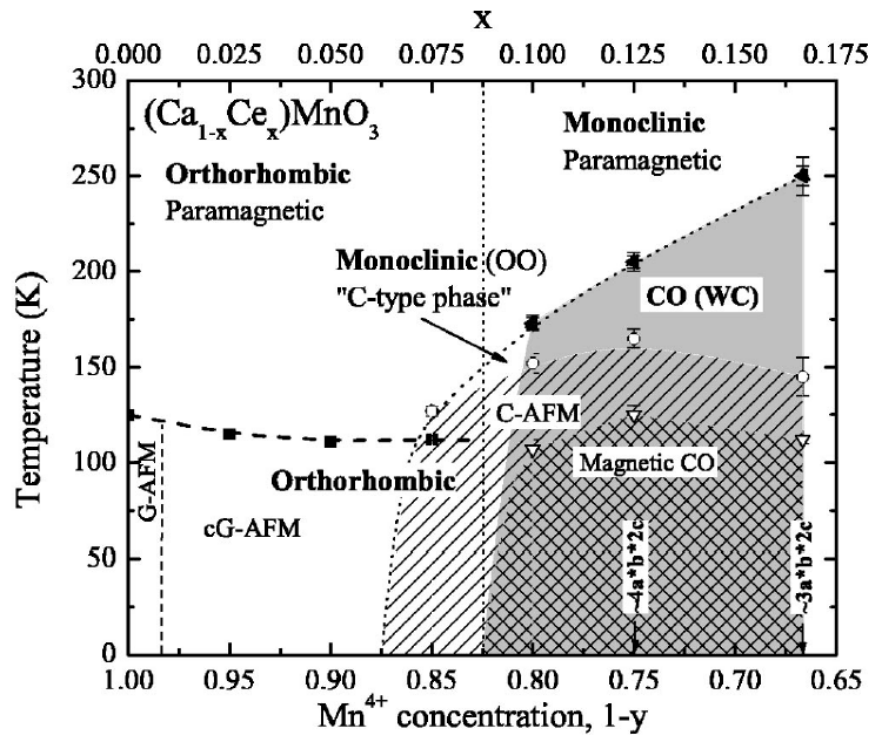


Рисунок 4.26 Фазовая диаграмма манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$, отражающая кристаллическую структуру, магнитные фазовые переходы из парамагнитной в антиферромагнитную фазу G- и C-типа (G-AFM и C-AFM), появление орбитального упорядочения (OO), зарядового упорядочения (CO) и магнитной зарядово-упорядоченной фазы (Magnetic CO) [227].

В случае монокристалла $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$ максимум χ' (рисунок 4.17) и наиболее интенсивные особенности $\Delta\rho/\rho$ и $d\rho/dT$ (рисунок 4.25) имеют практически одинаковую температуру $T=185$ К, однако, для $\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{MnO}_3$ совпадения нет: $T_{\max}(\chi')=222$ К больше, чем температура $T=202$ К пика магнитосопротивления и производной сопротивления. Величина $|\Delta\rho/\rho(T)|$ достигает максимума, вероятно, при распаде бесконечного кластера высокопроводящей фазы из-за образования изолирующих зарядово-упорядоченных областей, и температура распада, в общем случае, ниже, чем $T_{\max}(\chi')$. Естественно ожидать, что температуры $T_{\max}(\chi')$ и максимума $|\Delta\rho/\rho(T)|$ будут различаться тем больше, чем более размытым будет переход в орбитально/зарядово-упорядоченную антиферромагнитную фазу С-типа. Как видно из рисунков 4.16 и 4.17, для кристалла $\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{MnO}_3$ переход первого рода в антиферромагнитную фазу С-типа с зарядовым/орбитальным упорядочением является сильно размытым, по сравнению с переходом для монокристалла $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$. Подобная ситуация имеет место для кристалла с $\text{Ca}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{MnO}_3$ (рисунок 4.10).

Особенность в температурной зависимости магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ и производной сопротивления $d\rho/dT$ вблизи $T=150-160$ К, которая наиболее ярко проявляется для кристалла $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$ (рисунок 4.25), вероятно, соответствует температуре Нееля С-антиферромагнитной фазы $T_N(\text{C})$. Для кристалла $\text{Ca}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}\text{MnO}_3$ фазовый переход подтверждается изломом в температурной зависимости $\chi'(T)$ при $T=153$ К (рисунок 4.17).

Низкотемпературная особенность магнитосопротивления при $T\approx 100$ К, наблюдаемая в кристалле $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.10$, является ярко выраженной и имеет характер, отличный от особенностей магнитосопротивления при близких температурах в $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.10$ и 0.12 и $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$ (см. рисунки 4.23 и 4.24). Напомним, что в отличие от $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.10$ и 0.12 , в кристаллах с тем же уровнем легирования ионами Се отсутствует G-антиферромагнитная фаза с ферромагнитной компонентой (рисунок 4.16, 4.17), поэтому особенность $\Delta\rho/\rho$ при $T\approx 100$ К не связана с подавлением критического рассеяния носителей заряда на магнитных флуктуациях при приложении магнитного поля. Можно предположить, что низкотемпературные особенности магнитосопротивления и локальной энергии активации связаны с температурой Нееля магнитной зарядово-упорядоченной фазы T_{MCO} , определенной в экспериментах по рассеянию нейтронов [227], но это требует дальнейшего изучения.

Различия, наблюдаемые в магнитосопротивлении манганитов $\text{Ca}_{1-y}(\text{La},\text{Eu})_y\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$, скорее всего, связаны с разной концентрацией носителей заряда (электронов), создаваемых при замещении двухвалентных ионов Са трехвалентными ионами La или Eu и при замещении четырехвалентными ионами Се.

Таким образом, электронно-легированные манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$, $0 < y \leq 0.15$ обладают целым рядом фазовых переходов в области температур от гелиевой до комнатной. Магнитосопротивление и производная сопротивления монокристаллов таких соединений имеют особенности при температурах этих переходов, что отражает взаимосвязь кристаллической, магнитной и электронной подсистем.

4.2.3. Оптические свойства монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$

В отличие от дырочно-легированных манганитов, оптические свойства электронно-легированных манганитов на основе CaMnO_3 изучены крайне слабо. Кроме работ автора диссертации, посвященных изучению оптических свойств электронно-легированных манганитов [204, 218, 219, 234, 235], результаты которых будут изложены ниже, в литературе имеются единичные работы, в которых изучена эволюция оптической проводимости поликристаллов системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ $0 \leq x \leq 1$ [63, 130] и монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ [236] в зависимости от уровня легирования, монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ при переходе в состояние с зарядовым упорядочением [237, 238].

4.2.3.1 Эволюция оптических свойств $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y \leq 0.2$ в области фундаментального поглощения

Для начала рассмотрим изменения, происходящие в оптических спектрах электронно-легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ в области фундаментального поглощения и вблизи его края. Как было показано в [130], вблизи края фундаментального поглощения замещение ионов Ca^{2+} в CaMnO_3 ионами La^{3+} ($y \geq 0.10$) приводит к появлению полос, связанных с внутриатомными $e_g^1(\text{Mn}^{3+}) \rightarrow e_g^2(\text{Mn}^{3+})$ переходами между уровнями, расщепленными за счет эффекта Яна-Теллера, и межатомными переходами $e_g^1(\text{Mn}^{3+}) \rightarrow e_g(\text{Mn}^{4+})$, либо с некогерентным поглощением малыми поляронами. Эти результаты получены из измерений спектров отражения поликристаллов и преобразования Крамерса-Кронига. Спектры оптической проводимости наших монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ (рисунок 4.27), полученные из эллипсометрических измерений [236], отличаются от данных работы [130]. Интенсивность полос в 3 раза выше, присутствует полоса при $E=2.2$ эВ, которая не наблюдалась в [130]. При замещении ионов Ca^{2+}

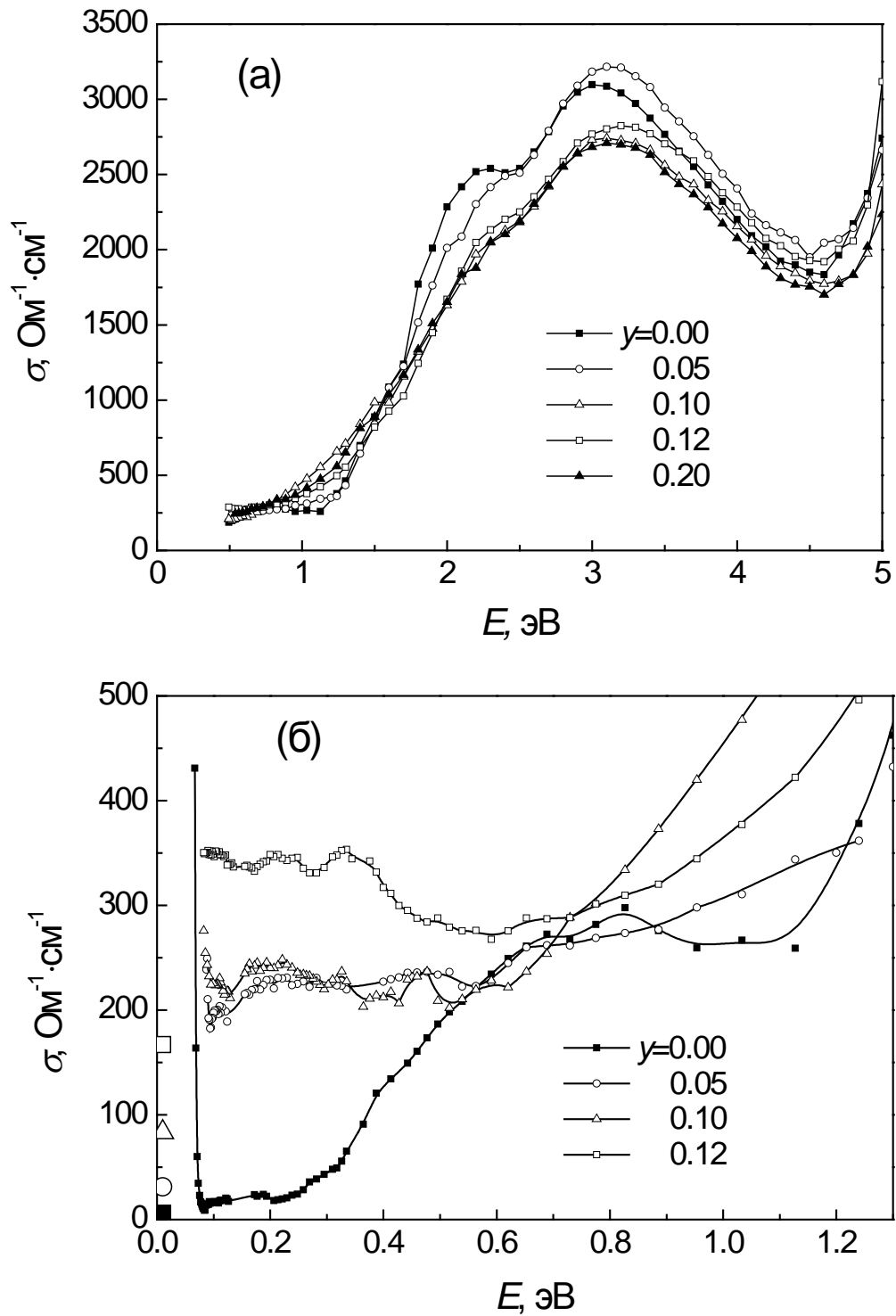


Рисунок 4.27. Спектры оптической проводимости $\sigma(E)$ монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ в области основной полосы поглощения (а) и в области низких энергий (б) при $T=295$ К. Символами на оси ординат показаны значения статической электропроводности при $T=295$ К [236].

ионами La^{3+} в [236] наблюдается некоторое понижение интенсивности полосы при 2-3 эВ и небольшое смещение подполосы при $E=3.1$ эВ в сторону больших энергий (рисунок 4.27а). Пик при $E=2.2$ эВ размывается, а его низкоэнергетическое крыло, чувствительное к легированию, смещается в сторону меньших энергий.

В области ниже края поглощения (рисунок 4.27б) введение носителей заряда (электронов) в $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ при легировании ионами La^{3+} приводит к переносу спектрального веса оптической проводимости $\sigma(E)$ от подполосы при $E=2.2$ эВ в низкоэнергетическую область [236], однако дисперсия $\sigma(E)$ в ИК диапазоне не имеет характерной для хорошего металла друдевской зависимости. Слабая зависимость $\sigma(E)$ от энергии в ИК диапазоне, вероятно, обусловлена малым значением времени релаксации зонных носителей $\tau \sim 10^{-15} - 10^{-16}$ с, при котором второе слагаемое в знаменателе выражения для высокочастотной проводимости $\sigma = \sigma_0 / (1 + \omega^2 \tau^2)$ меньше единицы, здесь σ_0 – статическая проводимость [141]. О вкладе свободных (зонных) носителей заряда в этих монокристаллах свидетельствует прохождение кривых действительной части диэлектрической проницаемости ϵ_1 через ноль при энергиях $E=0.09-0.12$ эВ для составов с $y=0.05-0.20$ и отрицательные значения ϵ_1 при более низких энергиях.

4.2.3.2 $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с $y \leq 0.05$. Переход от поляронной к зонной проводимости

Перейдем к рассмотрению оптических свойств электронно-легированных манганитов в средней и ближней ИК области. Изучение эволюции оптических свойств CaMnO_3 при замещении ионов Ca^{2+} ионами La^{3+} или Ce^{4+} начнем с области слабого легирования, т.е. $y \leq 0.05$. Легирование CaMnO_3 трех- и четырехвалентными ионами приводит к уменьшению сопротивления (рисунок 4.19), а значит и к уменьшению прозрачности, поэтому измерения коэффициента поглощения легированных монокристаллов затруднительны. Кроме того, поскольку при росте монокристаллов возникает дефицит кислорода, существенно влияющий на свойства электронно-легированных манганитов и трудно контролируемый, для изучения изменений оптических свойств в области слабого легирования электронно-легированных манганитов нами были исследованы поликристаллы $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ $0 \leq y \leq 0.05$, с шагом по $y = 0.005$.

На рисунке 4.28 показаны спектры отражения поликристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ $0 \leq y \leq 0.05$, с шагом по $y = 0.005$. Подробно спектры отражения нелегированного CaMnO_3 были рассмотрены

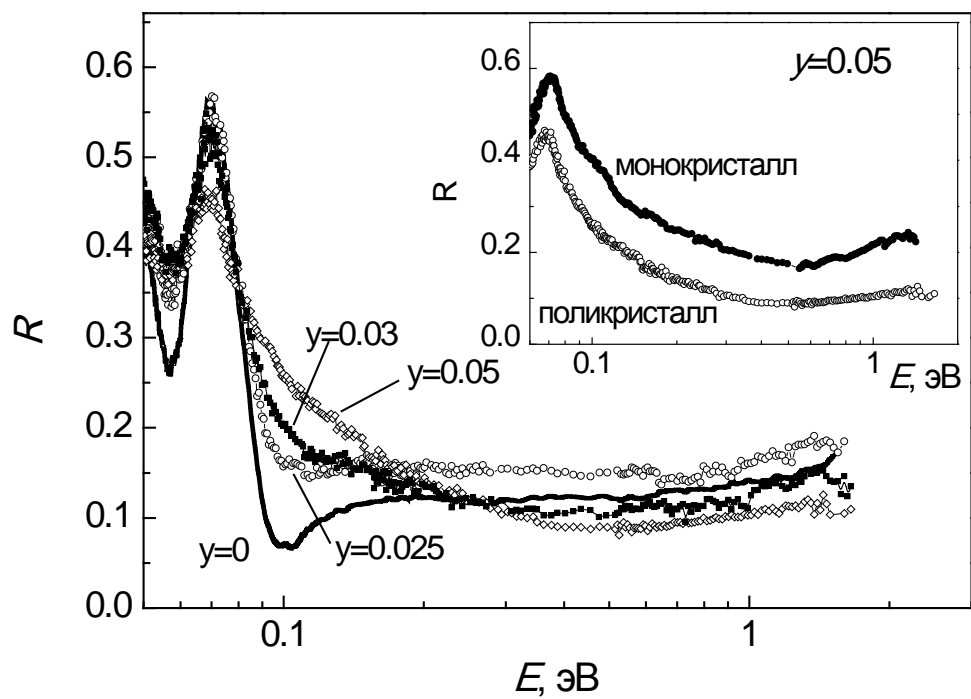


Рисунок 4.28. Спектры отражения поликристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, измеренные при комнатной температуре. На вставке – спектры отражения поликристалла и монокристалла с $y=0.05$.

в параграфе 4.1.4, где было показано, что в CaMnO_3 спектры отражения определяются электростатическими (решеточными) поляронами.

Замещение ионов Ca ионами La до $y=0.025$ приводит к следующим изменениям спектров отражения. Спектры составов $y=0.005$ и 0.010 практически совпадают со спектром CaMnO_3 . Дальнейшее увеличение концентрации ионов La приводят к «зарастанию» минимума перед фононным спектром (см. кривую $R(E)$ для манганита с $y=0.015$) и увеличению отражения в области 0.1-1 эВ. Спектры отражения для составов с $y=0.020$ и $y=0.025$ практически одинаковы. Слабое изменение спектра отражения при увеличении проводимости более чем на 3 порядка (рисунок 4.29) типично для полупроводников с малоподвижными носителями заряда поляронного типа (см. параграф 2.4 и 4.1.4).

При дальнейшем увеличении концентрации La происходит изменение вида спектра $R(E)$ $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ (рисунок 4.28). Для состава $y=0.030$ при энергии $E \approx 0.5$ эВ наблюдается неглубокий минимум, при уменьшении энергии отражение растет. Для $y=0.040$ и 0.050 минимум при $E \approx 0.5$ эВ углубляется и смещается в высокоэнергетический диапазон, а рост отражения при уменьшении энергии имеет больший наклон. Такой вид спектров отражения с плазменным минимумом и ростом отражения перед началом фононных полос характерен для вырожденных полупроводников с зонной проводимостью. Таким образом, при $y=0.030$ имеет место переход от поляронной к зонной проводимости. Заметим, что смена механизмов проводимости не проявляется в сопротивлении образцов (рисунок 4.29) из-за существенного вклада межзеренного сопротивления.

На вставке к рисунку 4.28 показаны в сравнении спектры отражения поликристалла и монокристалла $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$. Видно, что величина коэффициента отражения поликристаллического образца ниже, чем у монокристалла, примерно на 10% за счет худшего качества оптической поверхности образца, но форма спектра полностью повторяется. Как будет показано ниже, спектр отражения монокристалла манганита данного состава хорошо описывается теоретическими кривыми, рассчитанными с учетом вклада зонных носителей заряда по формулам Друде.

Напомним, что манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y \leq 0.050$ ниже $T \approx 100$ К являются антиферромагнетиками G-типа со слабым ферромагнитным вкладом, создаваемым ферромагнитными каплями, и скошенной спиновой структурой, обусловленной конкуренцией сверхобменного взаимодействия и двойного обмена (см. параграф 4.2). Согласно нейтронным данным [216, 217], при увеличении концентрации ионов La увеличивается плотность ферромагнитных капель без увеличения размера самих капель, а дальнедействующая скошенная спиновая структура имеет место при $y \geq 0.060$. Кроссовер в поведении концентрационных зависимостей намагниченности насыщения M_S (при $T=5$ К) и

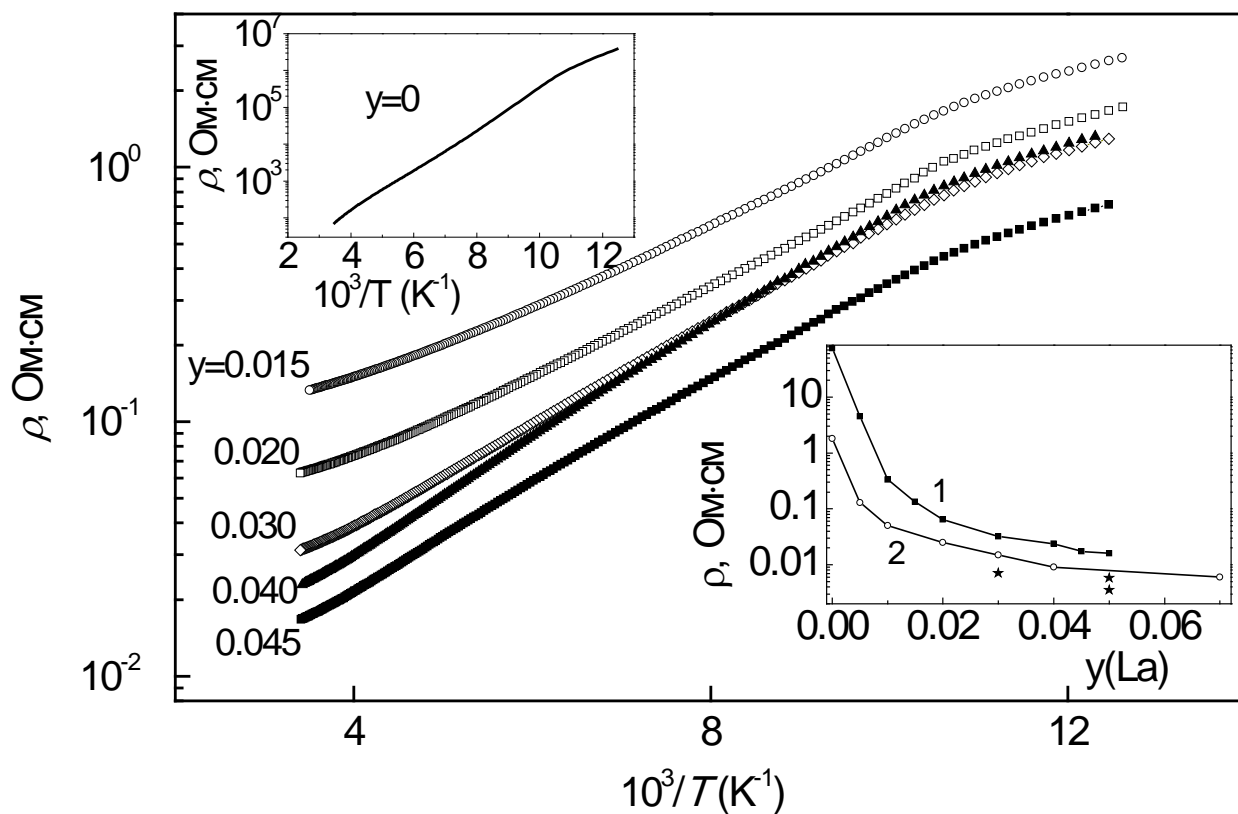


Рисунок 4.29. Температурная зависимость электросопротивления поликристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ от обратной температуры. На верхней вставке - электросопротивление CaMnO_3 . На нижней вставке – концентрационная зависимость электросопротивления поликристаллов при $T=293$ К: 1 – данные настоящей работы, 2 – из [192], звездочки – для монокристаллов из [201].

магнитосопротивления в магнитоупорядоченной и в парамагнитной фазах наблюдался при $y=0.02-0.03$ [223]. В целом ряде концентрационных зависимостей различных величин при $y=0.02-0.03$ происходило изменение: увеличение наклона кривой концентрационной зависимости M_S ; расхождение кривых магнитной восприимчивости, измеренных в разных магнитных полях; обнаруживалось наибольшее влияние магнитного поля на энергию активации и предэкспоненциальный множитель в активационной зависимости $\rho=\rho_0\exp(\varepsilon/k_bT)$; наблюдался максимум магнитопроводимости (рассчитанной по аналогии с магнитосопротивлением); а также изменение закона, по которому меняется коэффициент C в зависимости магнитосопротивления от намагниченности насыщения $\Delta\rho/\rho=-C(M/M_S)^2$ (рисунок 4.30). Изменение в магнитном поведении, транспортных и магнитотранспортных свойствах манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ вблизи $y=0.02-0.03$ связывалось с переходом к дальнедействующей скошенной спиновой структуре. Несовпадение критической концентрации этого перехода из нейтронных данных и из магнитных и магнитотранспортных свойств объяснялось различной чувствительностью экспериментальных методов.

Концентрация $y=0.030$, при которой нами обнаружена смена механизмов проводимости (рисунок 4.27), совпадает с концентрацией, при которой в [223] наблюдался кроссовер в намагниченности и магнитосопротивлении. Это свидетельствует о том, что кроссовер в поведении магнитной подсистемы при низких температурах связан с изменениями в электронной подсистеме в парамагнитной фазе. Режим локализованных носителей ($y<0.030$) – электростатических поляронов малого радиуса, имеющий место при $T=293$ К, соответствует тому, что магнитное состояние при низких температурах (ниже температуры магнитного упорядочения) определяется в основном ферромагнитными каплями и, возможно, не связанными между собой областями со скошенной спиновой структурой. Режим делокализованных носителей ($y>0.030$) при $T=293$ К соответствует магнитному состоянию, связанному, преимущественно, с дальнедействующей скошенной спиновой структурой. Следует заметить, что при магнитном фазовом переходе в антиферромагнитную фазу С-типа в $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ имеет место дополнительная локализация носителей заряда, как будет показано ниже.

4.2.3.3. $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с $0.03\leq y\leq 0.15$. Зонные носители заряда в парамагнитной области

Качественный анализ спектров отражения поликристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, приведенный в предыдущем параграфе, показал, что при концентрации ионов La более 3% электронно-

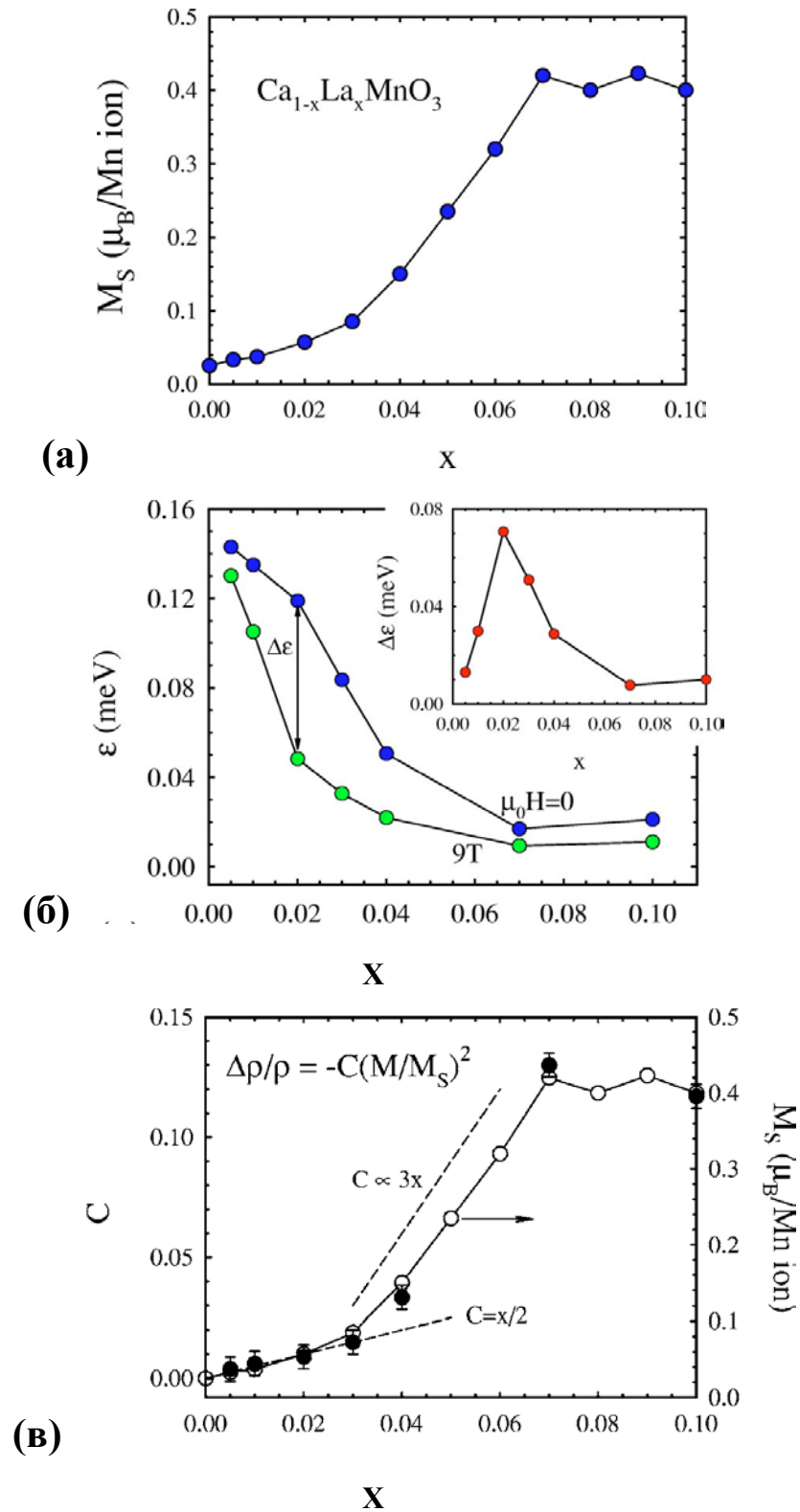


Рисунок 4.30. Концентрационные зависимости намагниченности насыщения M_S (а), энергии активации ϵ (б) и коэффициента C в зависимости магнитосопротивления от намагниченности насыщения $\Delta\rho/\rho = -C(M/M_S)^2$ (в) электронно-легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, взятые из [223].

легированные манганиты характеризуются существованием зонных носителей заряда в парамагнитной фазе. Для определения параметров носителей перейдем к изучению спектров отражения монокристаллов манганитов с $0.03 \leq y \leq 0.12$.

На рисунке 4.31 показаны спектры отражения $R(E)$ монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0, 0.03$ и 0.12 , измеренные при комнатной температуре. Вид спектров образцов, содержащих ионы La, характерен для сильнолегированных полупроводников: имеется плазменный минимум при $0.3\text{--}0.6$ эВ, который смещается при легировании. Глубина плазменного минимума небольшая и плазменный край не резкий.

Для экспериментальных спектров отражения наших монокристаллов с $0.03 \leq y \leq 0.12$ была произведена подгонка теоретической кривой, рассчитанной по формулам Друде с учетом решеточного вклада. В модели Друде, диэлектрическая проницаемость определяется известной формулой

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega\tau^{-1}), \quad (4.5)$$

где ω_p – плазменная частота,

$$\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 N / \varepsilon_\infty m^*}, \quad (4.6)$$

N – концентрация носителей заряда, ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, m^* – эффективная масса носителей заряда, τ – время релаксации. Величины ω_p и τ при этом являлись подгоночными параметрами. Решеточный вклад был определен из подгонки спектров отражения нелегированного CaMnO_3 , предполагая, что он не меняется существенно при легировании (параграф 4.1.4, рисунок 4.5).

Как видно из рисунка 4.31, подгоночные и экспериментальные спектры отражения для монокристаллов $\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{MnO}_3$ и $\text{Ca}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{MnO}_3$ практически совпадают. Подгонка экспериментальных кривых $R(E)$ для других монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ также была удовлетворительной. Экспериментальные точки заметно отклоняются от подгоночной кривой только в области энергий $E > 0.6$ эВ, что, возможно, связано с вкладом в спектры отражения «хвостов» межзонных переходов. Отметим, что в нашем анализе рассматривалось не только положение плазменного минимума, но и величина коэффициента отражения, и форма спектра в области и ниже плазменного минимума ($E < 0.5\text{--}0.6$ эВ).

На рисунке 4.32 показаны значения плазменной частоты, определенной из подгонки спектров отражения монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ $0.03 \leq y \leq 0.12$, в зависимости от концентрации ионов La. Видно, что зависимость $\omega_p(y)$ является немонотонной. Для кристаллов, выращенных в кислороде или на воздухе, плазменная частота увеличивается до $\omega_p = 7.5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ при $y=0.07$ и затем уменьшается. Время релаксации слабо уменьшается от $\tau = 1.4 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ при увеличении легирования до $\tau = 0.7 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ при $y=0.07$ и затем увеличивается для $y \geq 0.10$. Уменьшение

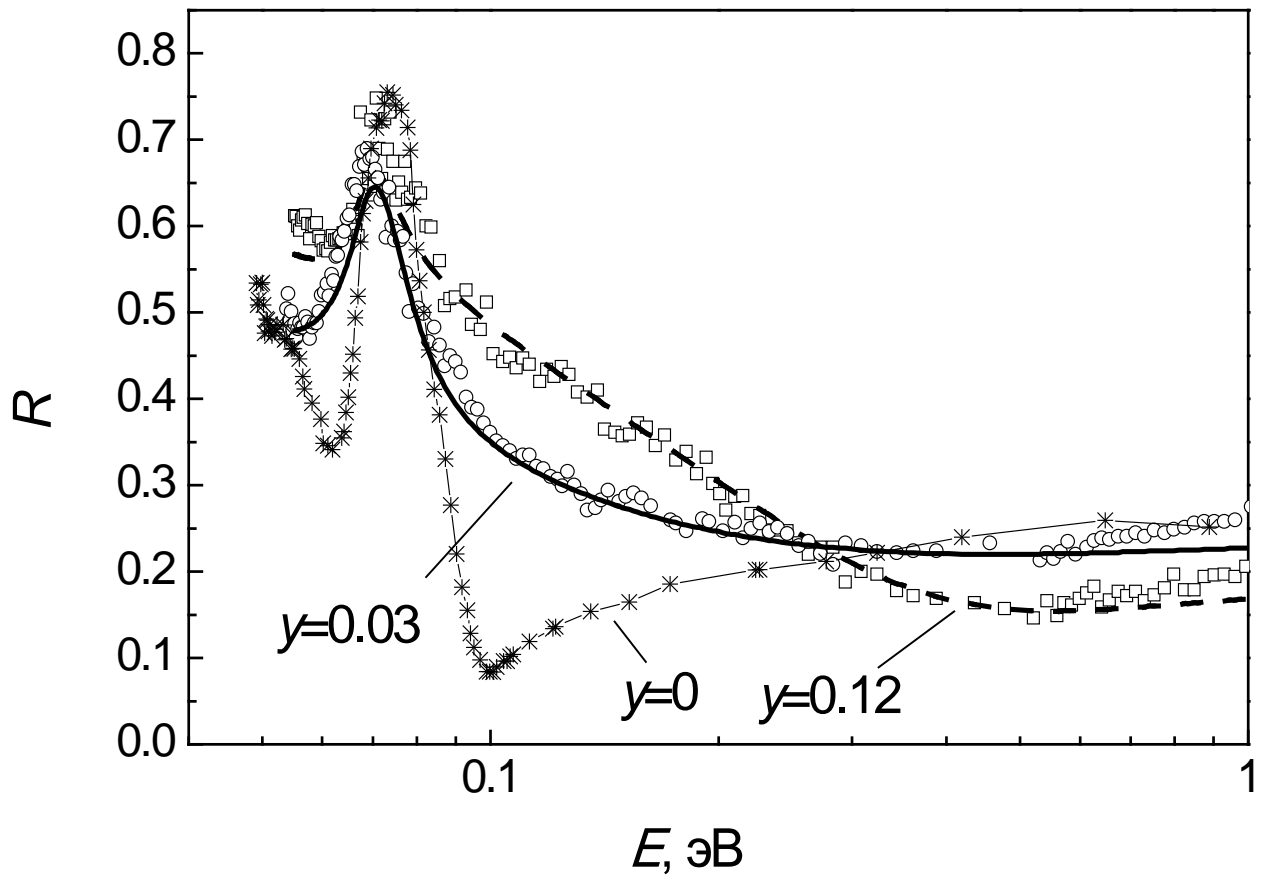


Рисунок 4.31. Спектры отражения монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, выращенных в кислороде ($y=0.03$) и на воздухе. Символы соответствуют экспериментальным спектрам, измеренным при $T=295$ К, линии соответствуют теоретическим спектрам отражения, рассчитанным на основе модели Друде (4.5) и (4.6).

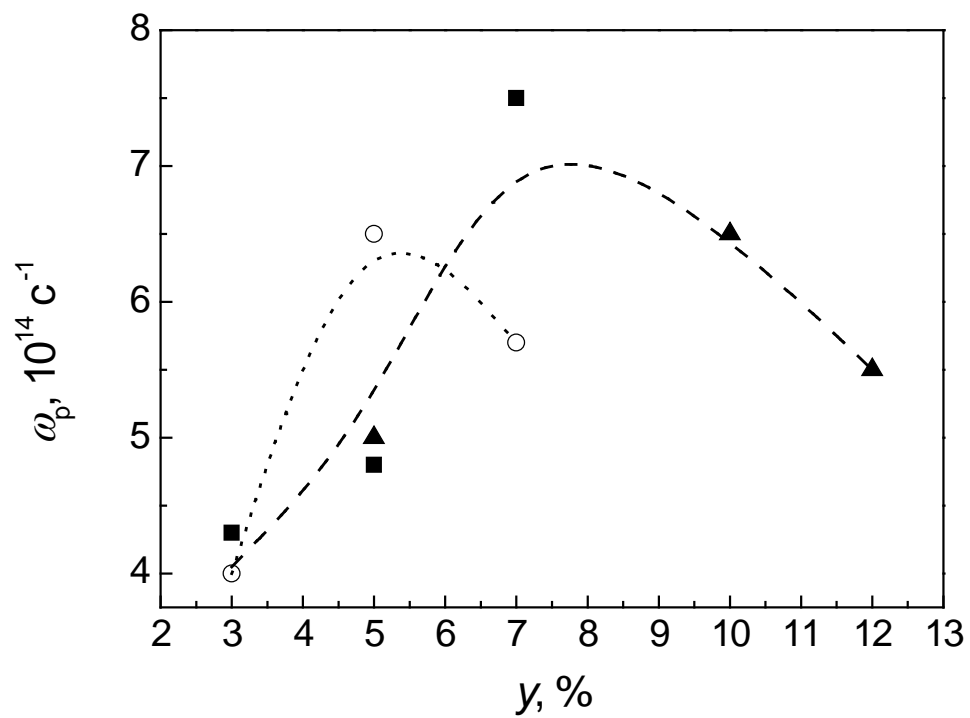


Рисунок 4.32 Концентрационные зависимости плазменной частоты монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, выращенных в аргоне (открытые кружки), в кислороде (темные квадраты) и на воздухе (темные треугольники).

плазменной частоты (уменьшение концентрации свободных носителей заряда) для манганитов с $y \geq 0.10$ может быть связано с присутствием небольшого объема моноклинной фазы с орбитальным/зарядовым упорядочением (см. параграф 4.2.1.1), которая была обнаружена с помощью дифракции нейтронов в поликристаллах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y \geq 0.06$ [216]. Объем этой фазы растет с легированием и при охлаждении. Следы этой более высокоомной фазы могут появляться в оптических спектрах, но не давать вклад в сопротивление как результат шунтирования проводящей матрицей.

Теперь рассмотрим влияние атмосферы, в которой были выращены монокристаллы, на плазменную частоту. Как видно из рисунка 4.32, для кристаллов, выращенных в аргоне, наблюдается сдвиг зависимости $\omega_p(y)$ в сторону меньших концентраций ионов La. Этот сдвиг связан с увеличением дефицита по кислороду в кристаллах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, выращенных в восстановительной атмосфере аргона, а дефицит кислорода приводит к появлению дополнительных носителей заряда. Концентрация вакансий может быть достаточно большой. В монокристалле $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, выращенном в аргоне, дефицит кислорода по данным дифракции нейтронов был равен $\delta=0.238$ [198].

Чтобы вычислить эффективную оптическую массу носителей заряда из ω_p , был измерен эффект Холла при комнатной температуре. Холловское сопротивление было линейно пропорционально магнитному полю, коэффициент Холла – отрицательный. Величина холловской подвижности составляет $\mu_H \approx 2 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ для всех кристаллов. Концентрация носителей заряда N была определена для кристаллов $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$ (выращенных в аргоне и в кислороде) и для кристалла $\text{Ca}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{MnO}_3$ и составляла, соответственно, $1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $1.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и $1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Используя формулу (4.6), зная концентрацию носителей заряда N и плазменную частоту ω_p из оптических измерений для кристалла $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$, выращенного в кислороде, была определена оптическая эффективная масса, которая оказалась равной $m^*=2.6m_0$ (где m_0 – масса свободного электрона). Для других исследованных монокристаллов величина m^* так же составляла $\sim 2-3m_0$.

Используя значения оптической эффективной массы носителей заряда, полученные выше, можно оценить ширину зоны проводимости W :

$$W \approx (\hbar^2/2m^*)(\pi/a)^2 \approx 1 \text{ эВ}, \quad (4.7)$$

где параметр решетки a взят равным 3.7 \AA . Малая величина W 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 (рисунок 4.32).

При исследовании электросопротивления, эффекта Холла и термоэдс поликристаллов системы $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ с $y \leq 0.10$ авторы работы [206] сделали вывод о существовании полярона Фейнмана в режиме промежуточной связи с эффективной зонной массой $m^* \sim 4.3m_0$ и поляронной массой $m_p \sim 10m_0$.

Система $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ в целом подобна системе $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$. Так же, как и в La-замещенных кристаллах, легирование ионами Ce приводит к появлению носителей заряда зонного типа, которые проявляются в ИК спектрах отражения (рисунок 4.33). Спектр отражения монокристалла с концентрацией ионов Ce $y=0.01$ подобен спектру поликристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с концентрацией ионов La $y=0.02$, вблизи которой при легировании происходит кроссовер от поляронной к зонной проводимости (рисунок 4.28). Подобие спектров при вдвое меньшей концентрации церия связано в том, что валентность Ce близка к 4+. Спектры отражения кристаллов с $y \geq 0.08$ свидетельствуют о существенном вкладе зонных носителей заряда. Спектр отражения монокристалла $\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ практически совпадает со спектром кристалла $\text{Ca}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{MnO}_3$ (см. рисунки 4.31 и 4.33). Спектры кристаллов с одинаковой концентрацией Ce $y=0.10$, но выращенные в различной атмосфере, отличаются друг от друга (вставка к рисунку 4.33): для кристалла, выращенного под давлением кислорода в 5 атмосфер, плазменный минимум более размытый и менее глубокий. Это может указывать на меньшую подвижность носителей заряда за счет сильной неоднородности кристалла, как это было показано при изучении магнитных свойств (см. параграф 4.2.1.3., рисунок 4.16).

На рисунке 4.34 показаны спектры отражения $R(E)$ монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$, измеренные при $T=300$ К и 85 К, т.е. в парамагнитной фазе и в магнитоупорядоченном состоянии. Так же, как и для манганитов, легированных ионами La и Ce, спектр отражения при комнатной температуре имеет вид, характерный для материалов с зонной проводимостью.

Подгонка экспериментального спектра $R(E)$ теоретической кривой, рассчитанной с учетом Друде вклада (4.5) и (4.6), дает величины плазменной частоты $\omega_p = 9.5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и времени релаксации $\tau = 1 \cdot 10^{-15} \text{ с}$, что близко к значениям, определенным ранее для $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$.

Охлаждение существенно изменяет вид спектра отражения. При $T=85$ К в спектре наблюдается минимум перед фонной полосой при $E=0.09$ эВ и небольшая величина коэффициента отражения выше этого минимума, что типично для полупроводников с локализованными носителями заряда. Температурная зависимость отражения, измеренная в минимуме перед фонным спектром (вставка на рисунке 4.34), дает информацию об изменениях в зарядовой подсистеме. Видно, что отражение сначала увеличивается при охлаждении от комнатной температуры до $T \approx 200$ К за счет существования носителей заряда

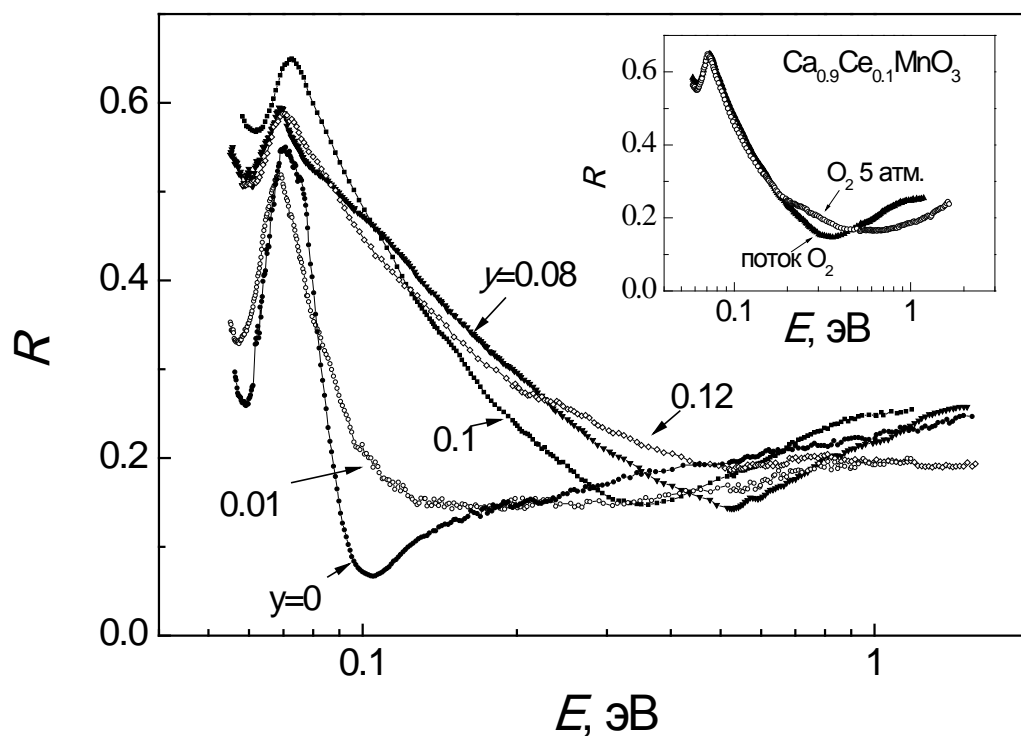


Рисунок 4.33. Спектры отражения монокристаллов $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ при $T=293$ К. Вставка – спектры отражения кристаллов состава $y=0.10$, выращенных в потоке кислорода и под давлением кислорода 5 атм.

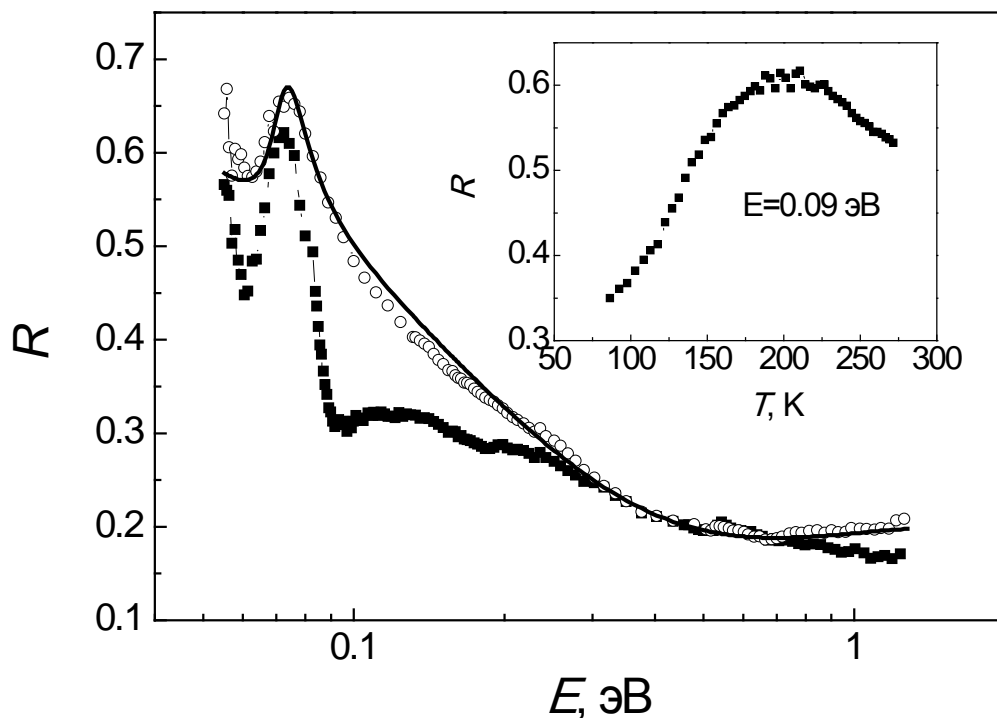


Рисунок 4.34. Спектры отражения монокристалла $\text{Ca}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{MnO}_3$, измеренные при $T=85$ К (темные квадраты) и 300 К (светлые кружки). Линия соответствует теоретическому спектру отражения, рассчитанному с использованием формул Друде (4.5) и (4.6). На вставке показана температурная зависимость отражения, измеренная при $E=0.09$ эВ.

зонного типа. Дальнейшее охлаждение приводит к уменьшению отражения за счет локализации носителей заряда, и скорость уменьшения отражения с температурой становится сильнее при $T < 150$ К, что связано с орбитальным/зарядовым упорядочением при структурном и магнитном фазовом переходе, которые проявляются в магнитных данных (рисунок 4.13), магнитосопротивлении и производной электросопротивления (рисунок 4.24).

4.2.3.4. $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ с $0.03 \leq y \leq 0.15$. Локализация носителей заряда ниже температуры магнитного фазового перехода

Изменение в зарядовой подсистеме, происходящие при переходе из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние G- или C-типа, которое обсуждалось выше при анализе транспортных свойств, проявляется так же в спектрах поглощения электронно-легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ в среднем ИК диапазоне. В силу низкого сопротивления этих манганитов невозможно получить спектры поглощения из измерения пропускания тонкой монокристаллической пластины. Поэтому мы будем рассматривать спектры оптической плотности композитов манганит-CsI, которые отражают основные тенденции изменений спектра поглощения в зависимости от уровня легирования и температуры.

На рисунке 4.35а показаны спектры оптической плотности $D(E)$ манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ с $y=0, 0.05, 0.10$ и 0.12 . В спектрах $D(E)$ наблюдается минимум вблизи начала фононного спектра при энергии $E \approx 0.1$ эВ. Этот минимум тем глубже, чем выше сопротивление (рисунок 4.19в). При магнитном фазовом переходе из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние G-типа (для $y=0$) и C-типа (для $y=0.10$ и 0.12), минимум становится глубже. Это соответствует резкому росту на температурной зависимости сопротивления и указывает на усиление локализации носителей заряда.

Температурная зависимость пропускания $t(T)$, измеренная при $E \approx 0.1$ эВ (в области, где доминирует взаимодействие света с носителями заряда), имеет такой же характер, как и $\rho(T)$: для монокристаллов с $y=0, 0.10$ и 0.12 наблюдается рост пропускания при охлаждении (рисунок 4.35б), что характерно для полупроводников, а для кристалла с $y=0.05$ – слабое уменьшение интенсивности прошедшего света, т.е. «металлический» ход пропускания.

Температурная зависимость пропускания показывает, что для манганитов с $y=0.10$ и 0.12 ниже $T_N(C)$ начинается усиление локализации носителей заряда, о чем свидетельствует более сильный рост пропускания света при охлаждении ниже этой температуры, а при переходе в

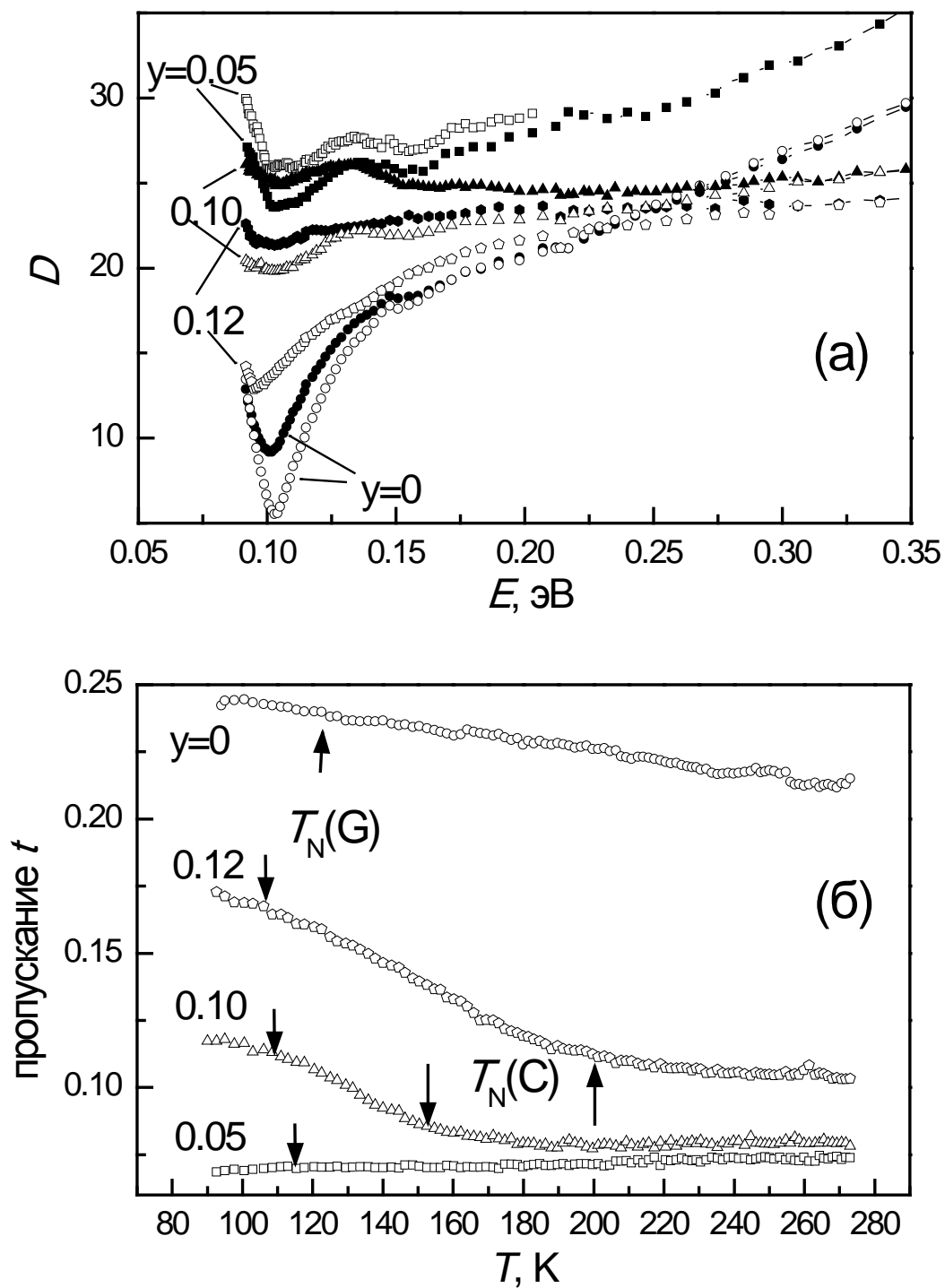


Рисунок 4.35. а) Спектры оптической плотности $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ при $T=293$ К (темные символы) и 80 К (светлые символы); б) температурные зависимости пропускания света, измеренные при $E=0.1$ эВ. Стрелками указаны температуры Нееля G- и C-антиферромагнитной фазы.

G-антиферромагнитную фазу вблизи $T_N(G)$ изменение $t(T)$ менее резкое ($T_N(G)$ и $T_N(C)$ отмечены на рисунке).

При переходе из парамагнитной фазы в антиферромагнитную фазу С-типа эта фаза занимает только часть объема образца [217], а другая часть кристалла остается парамагнитной с металлическим характером проводимости до перехода в антиферромагнитную фазу G-типа. Тогда в области между температурами $T_N(G)$ и $T_N(C)$ температурная зависимость пропускания в области взаимодействия света с носителями заряда $t(T)$ и электросопротивления $\rho(T)$ должна определяться конкурирующими вкладами: сильной локализацией носителей в С-антиферромагнитной фазе с орбитальным/зарядовым упорядочением и относительно слабым металлическим вкладом, при этом распределение носителей заряда должно быть неоднородным. Это предположение подтверждается следующими оптическими данными.

Ранее мы показали оптическими методами существование неоднородного распределения носителей заряда в дырочно-легированных манганитах (см. параграф 2.2). «Металлическое» поведение температурной зависимости пропускания в ИК диапазоне ниже T_C для манганитов с полупроводниковой зависимостью $\rho(T)$ свидетельствовало о существовании «металлических» капель. В отличие от слаболегированных дырочных манганитов зависимости $\rho(T)$ (рисунок 4.19в) и $t(T)$ электронно-легированных манганитов (рисунок 4.35б) подобны. Оптическое поглощение в рассматриваемой нами ИК области 0.09-0.35 эВ определяется в основном вкладом от носителей заряда т.к. эта область находится между фоновым и фундаментальным поглощением (рисунки 4.6-4.8). Если электронно-легированные манганиты являются материалами с однородным зарядовым состоянием, и отсутствует разделение на области с разной проводимостью, то коэффициент поглощения пропорционален проводимости на постоянном токе (см. формулу (2.8)), и относительное изменение коэффициента поглощения или оптической плотности при двух температурах $\Delta D/D = (D_{300\text{ К}} - D_{80\text{ К}})/D_{300\text{ К}}$ должно быть равно относительному изменению проводимости $\Delta\sigma/\sigma = (\sigma_{300\text{ К}} - \sigma_{80\text{ К}})/\sigma_{300\text{ К}}$.

Расчет изменения оптической плотности дает значения $\Delta D/D = 0.36, 0.42$ и 0.20 для $y=0, 0.10$ и 0.12 , соответственно. В то же время изменение проводимости для этих же образцов в том же температурном интервале составляет $\Delta\sigma/\sigma = 0.31, 0.85$ и 0.96 , соответственно. Значения $\Delta D/D$ и $\Delta\sigma/\sigma$ довольно близки для нелегированного манганита, но для $y=0.10$ и 0.12 изменение оптической плотности $\Delta D/D$ существенно (в 2-4 раза) меньше, чем $\Delta\sigma/\sigma$. Это означает, что зарядовое состояние электронно-легированных манганитов неоднородно. Хотя объем изолирующей фазы с моноклинной орбитально/зарядово-упорядоченной структурой и антиферромагнитным порядком С-типа растет при охлаждении, отдельные металлические области сохраняются, по крайней мере, до 80 К. Таким образом, отсутствие металлического

хода в пропускании, (измеренном до $T=80$ К) не означает отсутствия областей с металлической проводимостью ниже $T_N(C)$. Как видно из температурной зависимости пропускания $t(T)$ для образца $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_3$, в котором по магнитным данным ферромагнитный вклад является наибольшим и отсутствует С-антиферромагнитная фаза (т.е. манганит является магнитно-однородным, по крайней мере, до $T_N(G)$), изменение пропускания при охлаждении хоть и носит «металлический» характер, но это изменение очень слабое. Совпадение характера кривых $t(T)$ и $\rho(T)$ для образцов с $y=0.10$ и 0.12 является следствием того, что слабый вклад в пропускание, который дает сохранившаяся ниже $T_N(C)$ парамагнитная металлическая фаза (с $\sigma \approx 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, см. рисунок.4.19в) не виден из-за сильного роста пропускания, связанного с локализацией носителей заряда при орбитальном упорядочении и переходе в антиферромагнитную фазу С-типа с моноклинной структурой.

4.3. Заключение к Главе 4

В Главе 4 представлены данные комплексного изучения поли- и монокристаллов нелегированных $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ 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 (на воздухе, в кислороде, в аргоне), которые демонстрируют значительное влияние конкурирующих взаимодействий сверхобмена и двойного обмена на магнитную и электронную подсистемы манганитов с электронным легированием.

Свойства электронно-легированных манганитов существенно отличаются от свойств дырочно-легированных манганитов, что позволяет говорить об асимметрии электронного и дырочного легирования. Легирование CaMnO_3 ионами La^{3+} дает мелкие доноры в $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, при малых концентрациях ионов замещения ($y \approx 0.03$) наблюдается смена поляронного типа проводимости на зонную проводимость в парамагнитном 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 парамагнитной области, т.е. легирование ионами Ca^{2+} манганита LaMnO_3 создает глубокие акцепторы (см. Главу 2).

При слабом электронном легировании CaMnO_3 ионами La^{3+} , Eu^{3+} или Ce^{4+} до концентрации $y \approx 0.05$ или при наличии дефицита по кислороду происходит появление в антиферромагнитной фазе G-типа небольших ферромагнитных областей и скос антиферромагнитной подрешетки, что подобно ситуации, наблюдаемой в слаболегированных дырочных манганитах.

При более высоком уровне легирования ($y > 0.05$) в манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ кроме антиферромагнитной фазы G-типа появляется вторая антиферромагнитная фаза C-типа, которая характеризуется существенно более высокой температурой Нееля. Эта дополнительная фаза возникает в областях, в которых происходит структурный переход из орторомбической в моноклинную структуру и возникает орбитальное упорядочение. За счет сильных искажений кристаллической решетки в моноклинной структуре и орбитального упорядочения носители заряда испытывают локализацию. В области температур $T_N(\text{G}) < T < T_N(\text{C})$ C-антиферромагнитная изолирующая фаза сосуществует с парамагнитной металлической фазой, а при $T < T_N(\text{G})$ – с G-антиферромагнитной изолирующей фазой, в которой имеются малые включения ферромагнитных проводящих областей. При этом неоднородное состояние зарядовой подсистемы электронно-легированных манганитов при $T_N(\text{G}) < T < T_N(\text{C})$ является следствием локализации носителей в части кристалла с сильно искаженной моноклинной структурой с орбитальным упорядочением, и лишь при $T < T_N(\text{G})$ разделение фаз имеет ту же природу, что и в дырочно-легированных манганитах, связанную с сегрегацией носителей заряда.

Таким образом, электронно-легированные $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ 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 более крупномасштабным.

Показано существенное влияние вакансий по кислороду, возникающих в результате роста монокристаллов, на свойства исходного $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ и электронно-легированных манганитов на его основе $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$. Появление дополнительных носителей зарядов (электронов) при возникновении дефицита кислорода конкурирует с упорядочением кислородных вакансий при определенных их концентрациях, которое приводит к сильной локализации носителей.

Основные результаты, приведенные в Главе 4, опубликованы в работах [195, 204, 218, 219, 221, 234, 235, 239].

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

В предыдущей главе показано, что в манганитах с электронным легированием наблюдается сильная зависимость свойств от небольших изменений уровня легирования, что объясняет высокий интерес к данным материалам. Как правило, исходным соединением для получения электронно-легированных манганитов является CaMnO_3 . Электронное легирование может быть получено различными способами, в результате которых в CaMnO_3 , содержащем ионы Mn^{4+} , появляются ионы Mn^{3+} , и в e_g зоне возникают электроны, отвечающие за проводимость: 1) создание вакансий кислорода в CaMnO_3 ; 2) замещение ионов Ca^{2+} трех- или четырехвалентными ионами лантанового ряда. Третьим способом электронного легирования является замещение ионов Mn^{4+} пяти- и шестивалентными ионами, например, Mo^{6+} [240-243], V^{5+} [244], W^{6+} [245], Ru^{5+} [246]. При этом один ион замещения дает один или два электрона, соответственно. Однако при этом уменьшается и общее число магнитных ионов Mn. Такой способ электронного легирования используется существенно реже. Это, возможно, связано с мнением, что замещение ионов Mn приводит к большому беспорядку и, как следствие, разрушению упорядоченных состояний. В частности, замещение марганца в манганитах с половинным легированием может приводить к разрушению антиферромагнитного состояния и зарядового упорядочения [247, 248].

Изменение физических свойств изначально рассматривалось в зависимости от концентрации трех- и четырехвалентных ионов Mn. Другим важным фактором является искажение кристаллической решетки, которое может возникать при замещении одних ионов другими, отличающимися по размеру, что приводит к уменьшению угла Mn-O-Mn и ослаблению двойного обмена. В частности, это приводит к тому, что в дырочно-легированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при одном и том же уровне легирования в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ температуры Кюри ниже, а сопротивление – выше (см фазовые диаграммы на рисунке 2.1), т.е. носители заряда более локализованы.

Вопрос о том, влияют ли искажения решетки также сильно на свойства манганитов с электронным легированием или основные изменения происходят вследствие изменения концентрации носителей заряда, недостаточно изучен. Поэтому целью части работы, представленной в настоящей главе, было исследование изменений свойств манганитов на основе CaMnO_3 , в которых проводилось неизовалентное замещение ионов Mn шестивалентными немагнитными ионами Mo или W, имеющими ионный радиус, близкий к

радиусу ионов Mn, и сравнение с данными для манганитов с замещением ионов Ca ионами La или Ce имеющих различный ионный радиус, которые представлены в предыдущей главе.

5.1 Особенности магнитной подсистемы $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$

В целом, к началу работы нам было известно, что в электронно-легированных манганитах на основе CaMnO_3 , который в стехиометрическом состоянии является изолятором с G-антиферромагнитным упорядочением, эволюция свойств при неизоэлектронном замещении ионов Mn подобна той, что происходит при замещении ионов Ca. В работах [240-243] было обнаружено, что замещение ионов Mn^{4+} ионами Mo^{6+} в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ приводит к состоянию ферромагнитного кластерного стекла при $z=0.04$, затем при $z=0.10$ к антиферромагнитному состоянию С-типа с орбитальным упорядочением и при $z=0.12$ – к орбитальному/зарядовому упорядочению. Замещение марганца другими пяти- или шестивалентными ионами (V, W, Ru) так же приводит к эволюции магнитных свойств, однако она несколько иная, чем в Mo-замещенных манганитах и обусловлена, возможно, различием размеров ионов замещения. По результатам магнитных данных в $\text{CaMn}_{1-z}\text{V}_z\text{O}_3$, $z \leq 0.08$, наблюдается диамагнетизм [244]. В $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$ при малых концентрациях ($z=0.05$) обнаруживается состояние кластерного стекла, затем при $z=0.07$ – антиферромагнитное упорядочение G-типа, а при более высоком уровне легирования ($0.10 \leq z \leq 0.14$) С-антиферромагнитная фаза [245]. При этом в температурной зависимости намагниченности появляется высокотемпературная особенность, которая связывается с эффектом Яна-Теллера. При $z \geq 0.16$ происходит коллапс высокотемпературного магнитного упорядочения, и остаются признаки антиферромагнитных взаимодействий ближнего порядка. Таким образом, в манганитах с замещением ионов Mn ионами Mo^{6+} , W^{6+} и другими реализуются различные упорядоченные состояния, обусловленные не только двойным обменом и изменением параметров кристаллической решетки, как в случае электронно-легированных манганитов с замещением ионов Ca^{2+} трех- или четырехвалентными ионами или в нестехиометрическом по кислороду CaMnO_3 , но и с уменьшением числа магнитных ионов Mn, т.е. с магнитным разбавлением.

5.1.1. Слабелегированный манганит $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$. Доказательство существования С-антиферромагнитной фазы.

Поскольку, как было сказано выше, замещение ионов Mn в CaMnO_3 ионами большей валентности приводит к уменьшению сопротивления и появлению С-антиферромагнитной фазы [241], можно ожидать появление С-антиферромагнитной фазы с орбитальным/зарядовым упорядочением и моноклинной структурой в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ вблизи $z=0.10$ если Me – пятивалентный ион и вблизи $z=0.05$ в случае, если Me – шестивалентный ион. Однако, на фазовой диаграмме $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ в [241] (рисунок 5.1), построенной по результатам измерения магнитной восприимчивости и данных рассеяния нейтронов, наименьшая концентрация ионов Mo^{6+} , при которой обнаруживается фазовый переход в С-антиферромагнитную фазу, соответствует $z=0.06$. Возможно, это связано с тем, что ионы Mo имеют валентность меньше, чем $6+$. Другой возможной причиной может быть малый объем С-антиферромагнитной моноклинной фазы, который трудно определить методами, использованными в [241]. Однако однозначного ответа на этот вопрос нет.

Мы провели подробное исследование магнитных, транспортных, и упругих свойств поликристалла $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$ [249]. Измерения скорости звука и внутреннего трения являются высокочувствительными методиками для обнаружения структурных фазовых переходов. Сопоставление с данными магнитных и транспортных измерений позволяют сделать вывод о фазах, который имеют место в $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$.

На рисунке 5.2 показаны температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в магнитном поле $H=50$ кЭ при нагреве после охлаждения без магнитного поля. Зависимости $M(T)$, измеренные в режиме нагрева и охлаждения, совпадают. При охлаждении ниже $T \approx 100$ К намагниченность начинает расти и при $T=5$ К достигает значения $17 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, указывая на существование слабого ферромагнетизма. Производная намагниченности по температуре dM/dT имеет минимум при $T=93$ К. В температурной зависимости реальной части динамической магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ наблюдается узкий пик при $T=93$ К (рисунок 5.3). Полевые зависимости намагниченности $M(H)$, измеренные при $T=5$ К (вставка (а) на рисунке 5.2), почти линейны, и значение намагниченности в нулевом магнитном поле составляет $M \approx 5 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Видно, что намагниченность не достигает насыщения вплоть до значений магнитного поля $H=50$ кЭ. Эти данные указывают на фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние G-типа, особенности на кривых dM/dT и χ' соответствуют температуре Нееля $T_N(G)=93$ К. Это утверждение согласуется с данными, приведенными в работах [242, 243, 246].

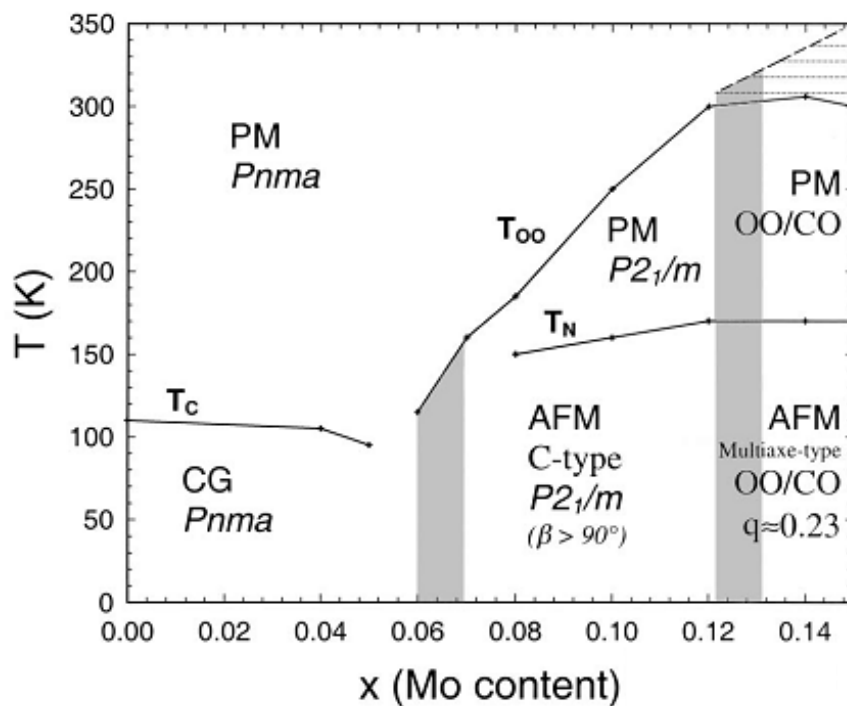


Рисунок 5.1. Фазовая диаграмма $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ по данным магнитной восприимчивости и рассеяния нейтронов [241].

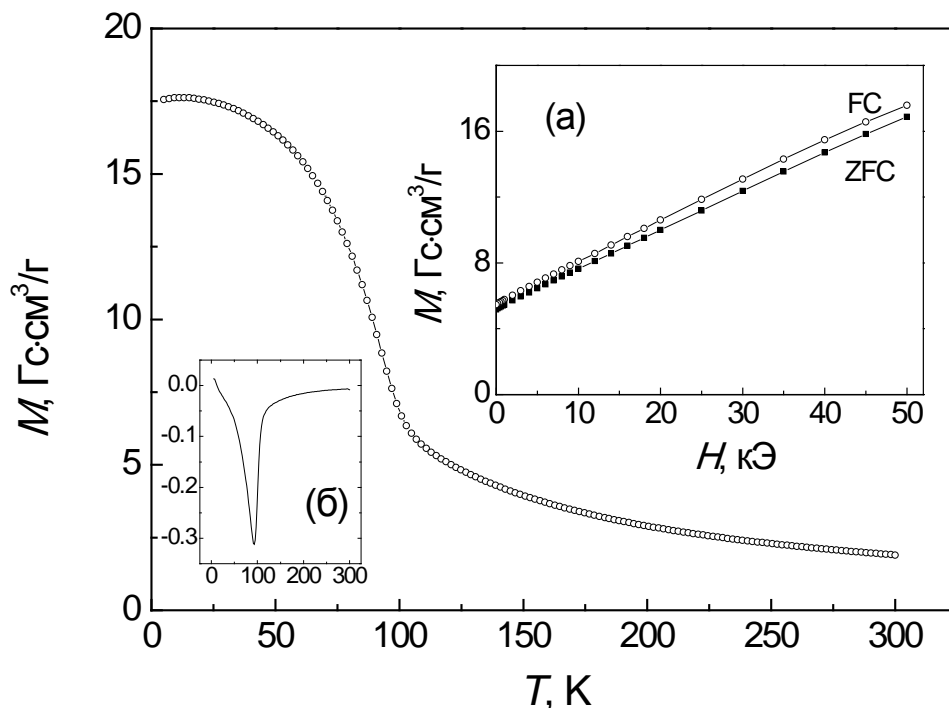


Рисунок 5.2. Температурная зависимость намагниченности $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$, измеренная в поле $H=50$ кЭ после охлаждения без магнитного поля. На верхней вставке показаны полевые зависимости намагниченности при $T=5$ К, измеренные после охлаждения без магнитного поля (ZFC) и после охлаждения в магнитном поле 50 кЭ (FC). На нижней вставке показана производная намагниченности dM/dT как функция температуры.

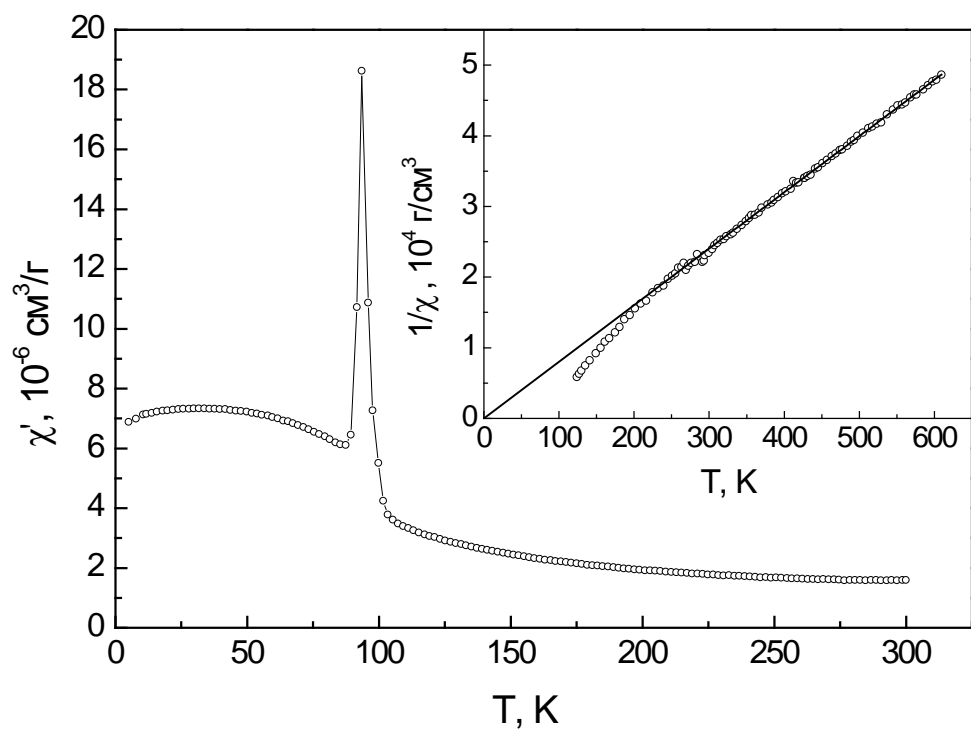


Рисунок 5.3. Температурная зависимость реальной части динамической магнитной восприимчивости $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$, измеренная при нагреве после охлаждения без магнитного поля. На вставке показана температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi$. Линия соответствует линейной подгонке экспериментальных точек.

В парамагнитной области обратная восприимчивость, измеренная до температуры $T=600$ К, т.е. существенно выше $T_N(G)$, является линейной функцией температуры при $T>260$ К, при более низких температурах экспериментальные точки лежат ниже прямой линии (вставка на рисунке 5.3). Для высокотемпературной восприимчивости выполняется закон Кюри-Вейса (формула (4.1)). Линейная подгонка зависимости $\chi^{-1}(T)$ в области температур $260 \text{ К} < T < 610 \text{ К}$ дает значение парамагнитной температуры Кюри $\theta \approx 0$ К и значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}=4.99\mu_B$, существенно превышающее теоретическое значение $\mu_{\text{eff}}(\text{teor})=3.96\mu_B$, вычисленное в предположении невзаимодействующих магнитных моментов ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} . Высокое значение μ_{eff} указывает на существование магнитных поляронов. В рамках модели Варма [250], эффективный магнитный момент определяется следующим выражением

$$\mu_{\text{eff}}^2 = [y(S_1 + PS_2)(S_1 + PS_2 + 1) + (1 - y - Py)S_2(S_2 + 1)]g^2\mu_B^2, \quad (5.1)$$

где P – число поляризованных спинов Mn^{4+} возле ближайшего иона Mn^{3+} , которое может принимать значения от 0 до 6, $S_1=2$ – спин иона Mn^{3+} , $S_2=3/2$ – спин иона Mn^{4+} , $(S_1 + PS_2)$ – спин полярона, y – концентрация ионов Mn^{3+} , μ_B – магнетон Бора, g -фактор равен 2.

Состав нашего манганита может быть записан следующим образом: $\text{Ca}^{2+}(\text{Mn}^{4+}_{0.917}\text{Mn}^{3+}_{0.083})_{0.96}\text{Mo}^{6+}_{0.04}\text{O}_3$. При концентрации ионов Mn^{3+} $y=0.083$ и числе поляризованных спинов Mn^{4+} , равному $P=2$, эффективный магнитный момент принимает значение $4.58\mu_B$. В случае, если поляризовано три спина иона Mn^{4+} , т.е. $P=3$, эффективный магнитный момент равен $\mu_{\text{eff}}=5.08\mu_B$. Это указывает на то, что в парамагнитной области в исследуемом нами манганите $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$ существуют магнитные кластеры (магнитные поляроны), в которых поляризовано 2-3 спина ионов Mn^{4+} .

Переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное G-типа проявляется не только в магнитных свойствах. На рисунке 5.4 показана температурная зависимость сопротивления, ее производная по температуре и магнитосопротивление. Хотя зависимость $\rho(T)$ гладкая, на производной $d\rho/dT$ хорошо видны две особенности: глубокий минимум при $T \approx 100$ К и небольшой излом вблизи ~ 140 К. В температурной зависимости магнитосопротивления также видны эти особенности, причем высокотемпературная особенность более заметна.

На рисунке 5.5 показаны температурные зависимости продольной скорости звука $V_l(T)$ и ее производная по температуре. В области температур $T > 135$ К наблюдается температурный гистерезис. Кривая $V_l(T)$ имеет колоколообразную форму с максимальными значениями $V_l \approx 6160$ м/с в области температур 250-300 К. В целом скорость звука электронно-легированного манганита $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$ значительно выше, чем в дырочно-легированных манганитах (см., например, [251, 252]), но немного меньше, чем в нелегированном CaMnO_3 [253]. На зависимости $V_l(T)$ видна небольшая ступенька (в температурном интервале 136-140 К при

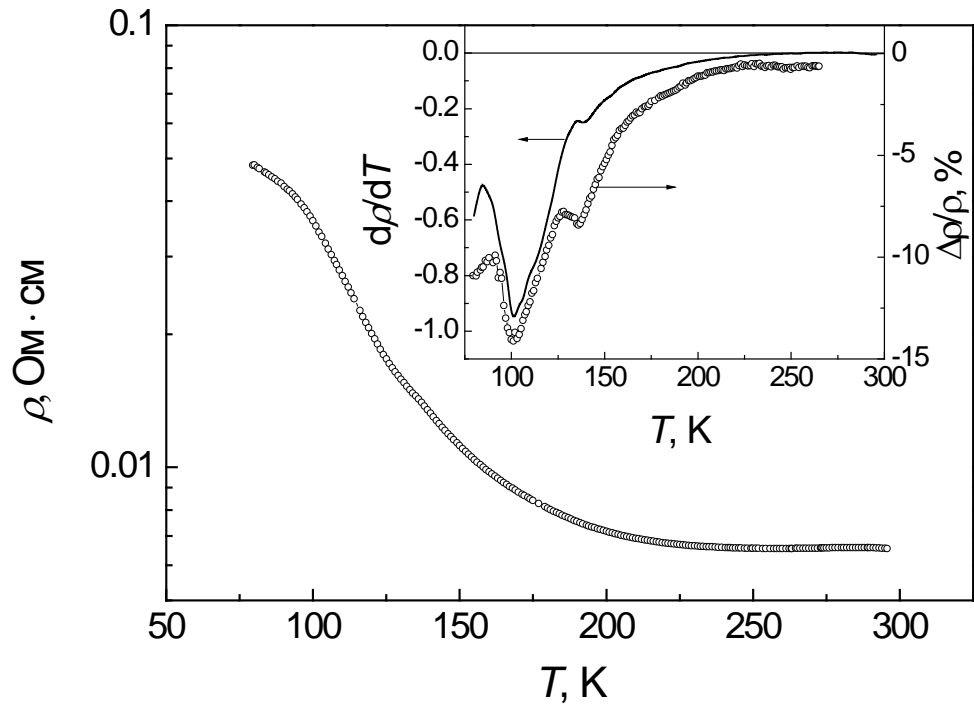


Рисунок 5.4. Температурная зависимость электросопротивления $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$, измеренная при нагреве. На вставке показаны температурные зависимости производной сопротивления $d\rho/dT$ (левая ось ординат) и магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ в магнитном поле $H=7$ кЭ (правая ось ординат)

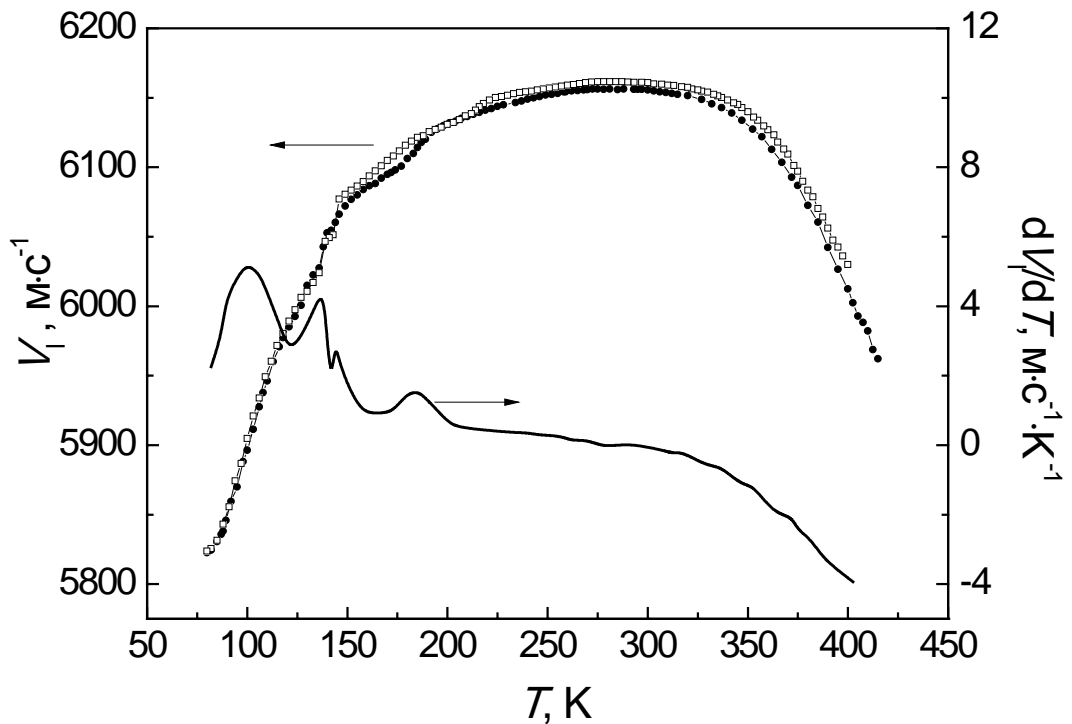


Рисунок 5.5. Температурная зависимость продольной скорости звука V_1 $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$ (левая ось ординат) и производной dV_1/dT для скорости звука, измеренной при нагреве (правая ось ординат). Темные символы соответствуют нагреву, светлые – охлаждению.

измерении на нагреве и в области 133-143 К при охлаждении). В температурной зависимости производной скорости звука dV_1/dT особенностей больше: при нагреве имеются максимумы при $T=100$ К, 137 К и 185 К, при охлаждении (кривая не показана на рисунке) максимумы наблюдаются при $T=96$ К, 133 К, 177 К и 214 К.

На рисунке 5.6 показаны температурные зависимости внутреннего трения $Q^{-1}(T)$, измеренные при нагреве и охлаждении. На кривых $Q^{-1}(T)$ видны узкие пики при $T=106$ К, 133 К и 185 К в случае измерения на нагреве, и при 109 К, 141 К, 170 К и 214 К в случае измерения в процессе охлаждения. Видно, что температуры особенностей в зависимости $Q^{-1}(T)$ близки к температурам, при которых наблюдаются особенности в скорости звука $V_1(T)$. Так же как и для скорости звука, для внутреннего трения наблюдается температурный гистерезис в области $130 < T < 230$ К.

Итак, транспортные, магнитотранспортные и упругие свойства свидетельствуют о том, что кроме перехода при $T \approx 100$ К из парамагнитного в антиферромагнитное состояние G-типа имеется еще как минимум один дополнительный фазовый переход при более высоких температурах. Поскольку в температурных зависимостях скорости звука и внутреннего трения в области выше $T \approx 130$ К наблюдается температурный гистерезис, то особенности при $T=130-140$ К естественно связать с со структурным переходом. Напомним, что в электронно-легированных манганитах на основе CaMnO_3 , содержащих номинально более 5% ионов Mn^{3+} , имеет место переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние С-типа с моноклинной структурой в части кристалла (см. Главу 4), причем температура перехода в С-антиферромагнитную фазу увеличивается с легированием, и затем С-антиферромагнитная фаза становится основной. Поэтому мы можем связать наблюдаемые нами особенности в транспортных, магнитотранспортных и упругих свойствах в $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$ с переходом в С-антиферромагнитную фазу с моноклинной структурой.

На первый взгляд, наши выводы противоречат данным работы [241], в которой по данным рассеяния нейтронов появление моноклинной антиферромагнитной фазы С-типа в манганитах $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ обнаруживается только при $z > 0.06$. Причиной разногласия может быть то, что данная фаза появляется в основной парамагнитной орторомбической фазе в отдельных областях малого размера. Размер этих областей мал для того, чтобы они были обнаружены с помощью нейтронов, но достаточен для того, чтобы проявиться в упругих свойствах. К сожалению, наших данных недостаточно для того, чтобы оценить объем С-антиферромагнитной фазы с моноклинной структурой в манганите $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$.

Что касается особенностей в $dV_1(T)/dT$ и $Q^{-1}(T)$, наблюдаемых в температурном интервале 170- 214 К, то по аналогии с манганитами $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ мы предполагаем, что они могут быть связаны с орбитальным упорядочением, температура появления которого T_{OO} для некоторых

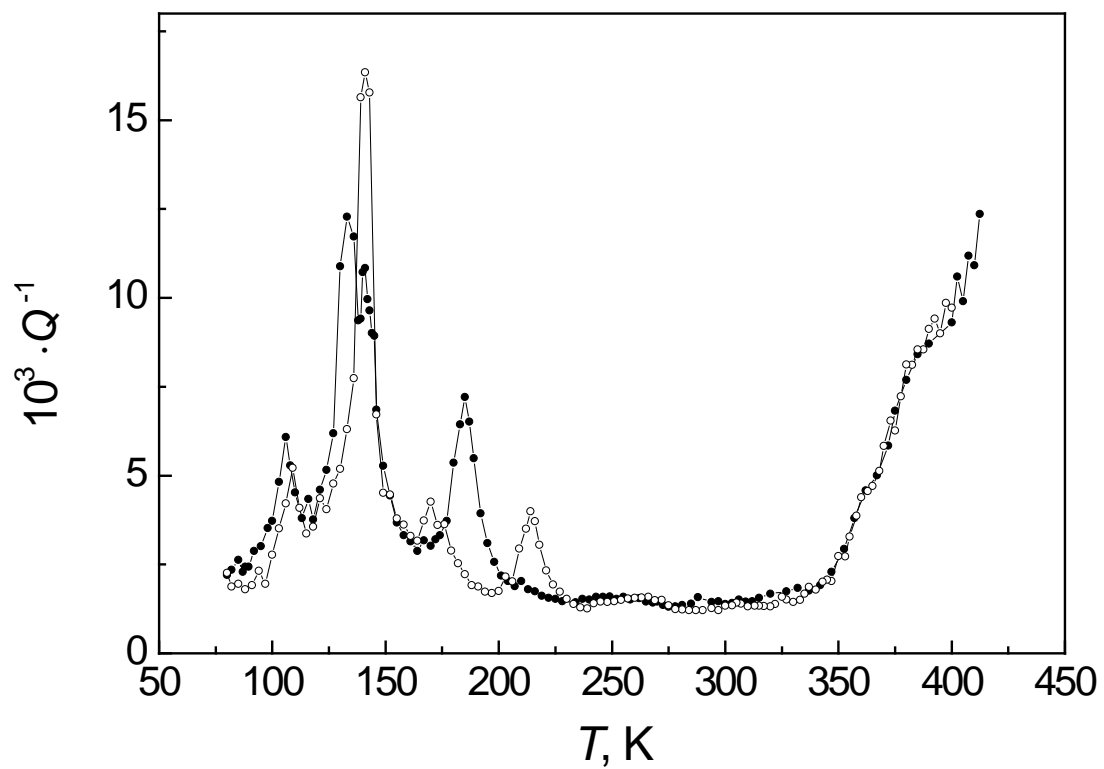


Рисунок 5.6. Температурные зависимости внутреннего трения $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$, измеренные при нагреве (темные символы) и охлаждении (светлые символы).

электронно-легированных манганитов может быть выше, чем температура Нееля С-антиферромагнитной фазы.

5.1.2. Магнитные свойства манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$

Поскольку магнитные свойства манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ достаточно подробно представлены в литературе [240-243], а данные о манганитах $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$ представлены единственной статьей [245], то перед тем как перейти к рассмотрению особенностей зарядового состояния манганитов с замещением ионов Mn ионами Mo или W кратко рассмотрим магнитные свойства образцов, легированных ионами W [254].

В манганите $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$ с $z=0.07$ переход в С-антиферромагнитную фазу с моноклинной структурой и орбитальным упорядочением отчетливо проявляется в магнитных свойствах: в температурных зависимостях намагниченности $\text{CaMn}_{0.93}\text{W}_{0.07}\text{MnO}_3$ имеется пик с максимумом при $T=170$ К, которая соответствует температуре Нееля С-антиферромагнитной фазы (рисунок 5.7). Кроме того, наблюдается переход в антиферромагнитное состояние G-типа со слабым ферромагнитным вкладом, который происходит при $T_N(\text{G}) \approx 100$ К. Различие кривых $M(T)$, измеренных после охлаждения без магнитного поля и после охлаждения в поле, в низкотемпературной области связано с существованием ферромагнитных областей, как и в манганитах с замещением ионов Ca.

В манганитах $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$ с $z \geq 0.10$ переход в G-антиферромагнитное состояние при низких температурах не наблюдается (рисунок 5.8). В температурных зависимостях намагниченности видно два пика: при $T=140-170$ К (в зависимости от состава) и при $T=300-350$ К. В работе [245] низкотемпературный пик был приписан переходу из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние С-типа, а высокотемпературный – орбитальному упорядочению.

Сравнение магнитных данных для манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ свидетельствует о том, что, несмотря на магнитное разбавление, возникающее при замещении ионов Mn немагнитными ионами Mo или W, эволюция магнитных свойств в целом такая же, как и при замещении ионов Ca.

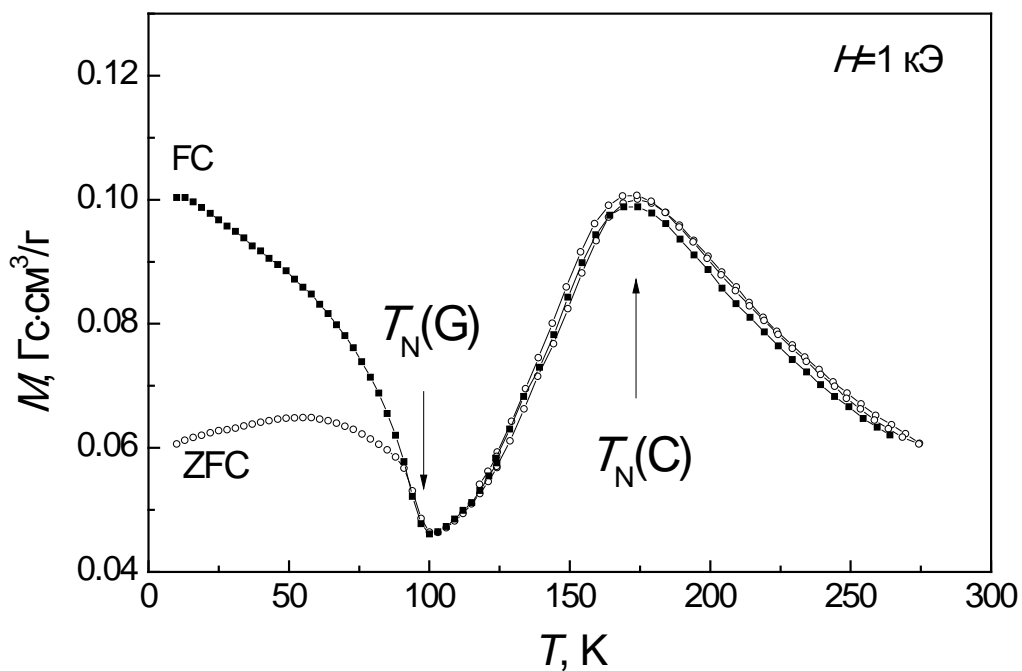


Рисунок 5.7. Температурные зависимости намагниченности $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$ с $z=0.07$, измеренные в поле 1 кЭ после охлаждения в магнитном поле (FC) и без магнитного поля (ZFC).

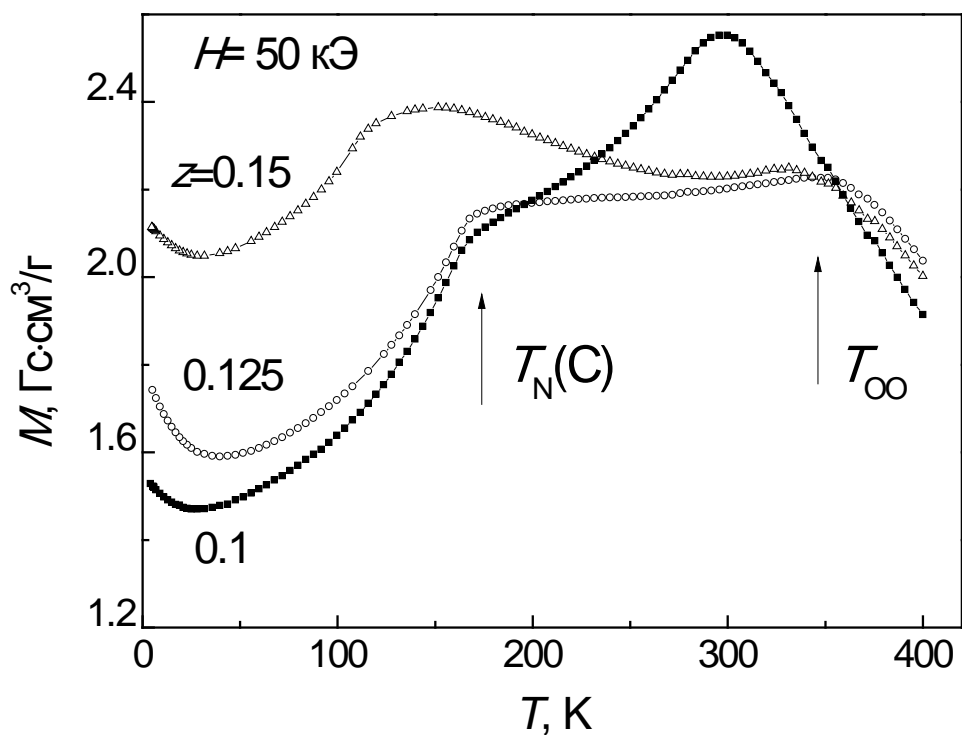


Рисунок 5.8 Температурные зависимости намагниченности $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$ с $z=0.1, 0.125$ и 0.15 , измеренные в поле $H=50$ кЭ.

5.2 Особенности зарядовой подсистемы $\text{CaMn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$

5.2.1. Транспортные свойства

Для изучения изменений, происходящих в зарядовой подсистеме материалов, в частности, манганитов на основе CaMnO_3 при замещении ионов Mn, обычно изучают транспортные свойства. Так, в работах [240, 241, 245, 246, 255] кроме магнитных данных приводятся данные по электросопротивлению, термоэдс и, в некоторых случаях, по теплопроводности, полученные на поликристаллических образцах, которые, очевидно, не позволяют делать однозначные выводы о механизмах проводимости.

При изучении зарядовой подсистемы электронно-легированных манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Mo}, \text{W}$) мы в основном опирались на изучение оптических свойств в области взаимодействия света с носителями заряда и на сопоставлении полученных результатов с транспортными свойствами. Отметим, что в литературе отсутствуют работы, посвященные изучению оптических свойств манганитов в замещением ионов Mn.

На рисунке 5.9 показаны температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ поликристаллов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0, 0.02, 0.04$ и 0.07 и для сравнения приведена зависимость $\rho(T)$ для манганита $\text{Ca}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$. Для манганитов с $z=0, 0.02$ и 0.07 сопротивление растет при охлаждении во всем измеренном температурном интервале. Для образца с $z=0.04$ в области температур $250 < T < 280$ К сопротивление при охлаждении слабо уменьшается, а ниже $T=250$ К – растет. Величина сопротивления и характер зависимости $\rho(T)$ со слабым металлическим ходом ($d\rho/dT > 0$) в области температур выше 150-200 К очень близки к тем, которые были приведены в работе [246] для $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0.02$ и 0.04 , и подобны тому, что наблюдаются в электронно-легированных манганитах с замещением ионов Ca (см. параграф 4.2.2).

Наблюдаемое уменьшение сопротивления с ростом концентрации ионов Mo (при комнатной температуре, в парамагнитной области) является ожидаемым вследствие неизоэлектронного легирования в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$. Большая величина ρ для образца с $z=0.07$ при низких температурах, так же как и более сильный рост сопротивления ниже $T \approx 160$ К, являются, возможно, следствием существования С-антиферромагнитной фазы с моноклинной структурой и орбитальным упорядочением, малая доля которой, как было показано выше, проявляется в упругих свойствах уже при $z=0.04$, и ее объем увеличивается с ростом концентрации ионов Mo так, что при $z=0.07$ данная фаза обнаруживается с помощью рассеяний нейтронов [241]. Для манганита с $z=0.07$ температура орбитального упорядочения составляет $T_{\text{OO}}=160$ К [241].

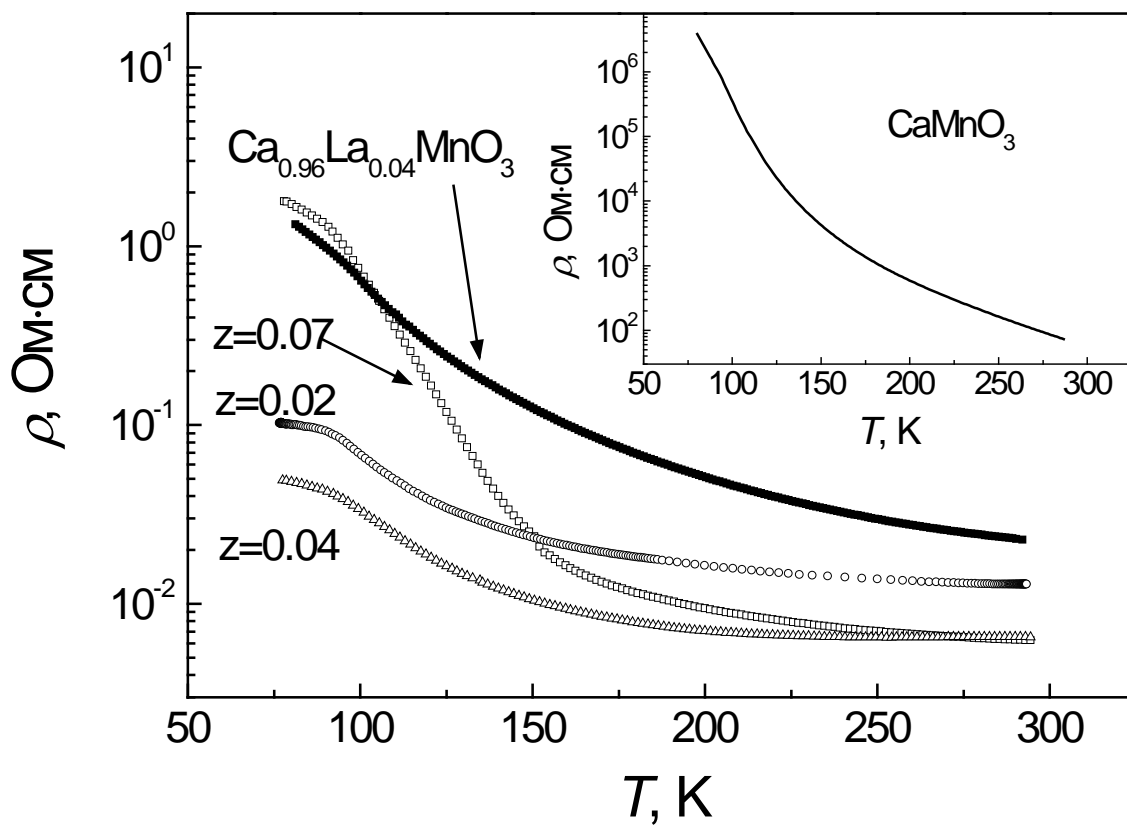


Рисунок 5.9. Температурные зависимости электросопротивления поликристаллов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0.02, 0.04$ и 0.07 (светлые символы) и для сравнения $\text{Ca}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$ (темные символы). На вставке – температурная зависимость электросопротивления поликристалла CaMnO_3 .

Отметим, что величина электросопротивления манганита $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0.02$ ниже, чем манганита $\text{Ca}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{MnO}_3$, имеющего близкую номинальную концентрацию ионов Mn^{3+} (определенную из электронейтральности соединения), во всем измеренном температурном интервале. Обсуждение причин различия электросопротивлений будет дано ниже.

5.2.2. Оптические свойства

При изучении оптических свойств манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ вначале рассмотрим эволюцию спектров оптической проводимости $\sigma(E)$ [256].

На рисунке 5.10 приведены кривые $\sigma(E)$ поликристалла $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ и монокристалла $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$, измеренные при комнатной температуре. Здесь же для сравнения показан спектр $\sigma(E)$ монокристалла CaMnO_3 . Видно, что легирование ионами Mo 2% приводит к незначительному понижению интенсивности полосы при 3.1 эВ, и сильному уменьшению интенсивности полосы при 2.2 эВ. Полоса фундаментального поглощения, центрированная при 2.2 эВ, связывается нами с переходами $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(e_g)\uparrow$ (см. параграф 4.1.4). Уменьшение интенсивности данной полосы может быть следствием того, что при неизовалентном легировании ионами Mo^{6+} в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ происходит частичное заполнение $\text{Mn}(e_g)\uparrow$ уровня. Такое же изменение спектров $\sigma(E)$ наблюдалось в $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ с $y=0.05-0.20$ [236]. Однако в отличие от $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, низкоэнергетическое крыло полосы при $E=2.2$ эВ в $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ не размывается в сторону низких энергий.

Для манганита $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ вид спектра $\sigma(E)$ сильно отличается от CaMnO_3 и $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$. Низкоэнергетическая полоса смещается в сторону меньших энергий и проявляется только как «плечо» при $E=1.5$ эВ на низкоэнергетическом краю высокоэнергетической полосы, а высокоэнергетическая полоса смещается в сторону больших энергий, и ее максимум находится при $E=3.5$ эВ. Возможно, такое изменение положения полосы фундаментального поглощения может быть связано с 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. Схематически изменение положения уровней ионов Mn^{4+} в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ показано на рисунке 5.11.

Отметим, что подобное смещение полосы при ~ 3 эВ в высокоэнергетическую область спектра в манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ при увеличении концентрации ионов La с последующим превращением в полосу при 4.6 эВ в LaMnO_3 наблюдалось в [130]. Однако, поскольку в работе

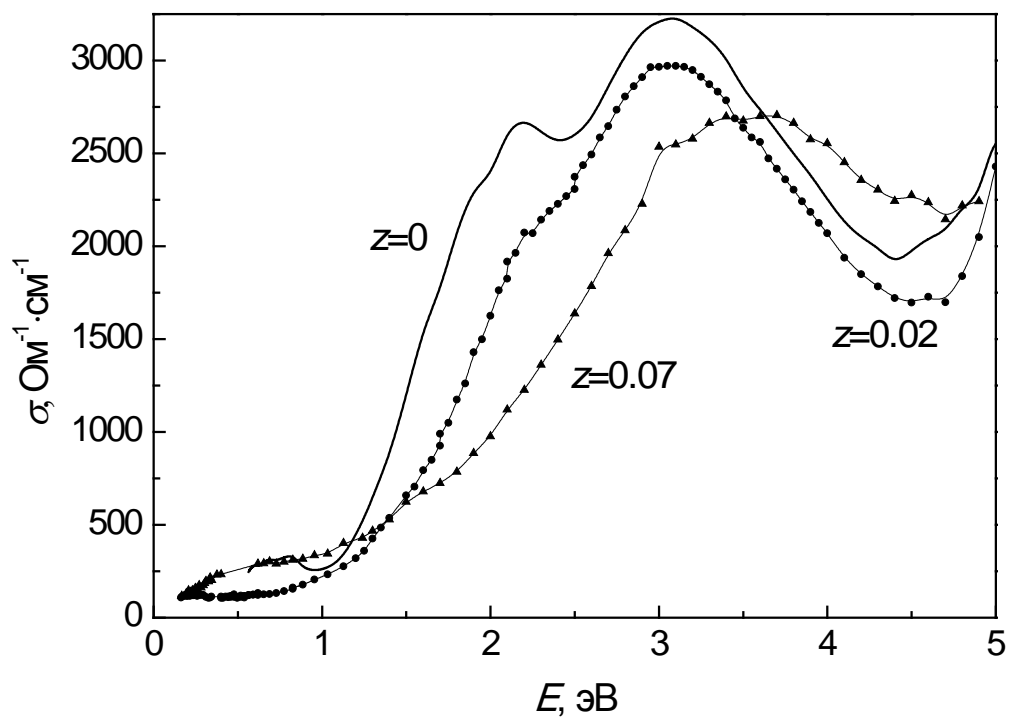


Рисунок 5.10. Спектры оптической проводимости $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0, 0.02$ и 0.07 , измеренные при комнатной температуре.

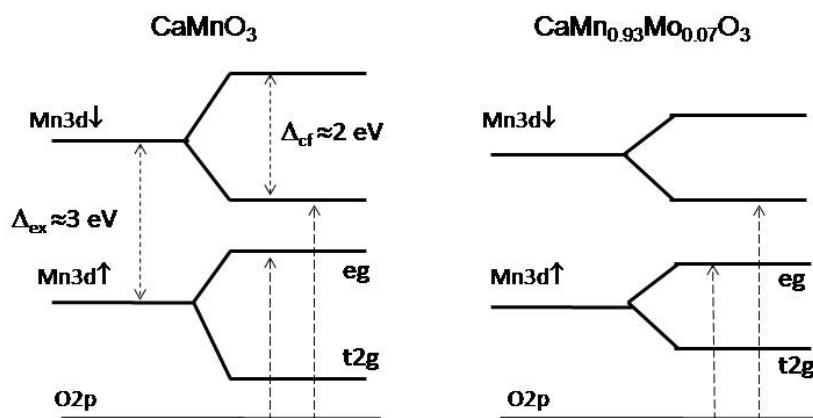


Рисунок 5.11. Схема энергетических уровней ионов Mn и O вблизи уровня Ферми, определяющих оптические переходы.

[130] спектры оптической проводимости были получены путем преобразований Крамерса-Кронига из спектров отражения, тонкие особенности спектра, в частности, полоса при 2.2 эВ и ее эволюция, не обнаружены.

В спектрах оптической проводимости $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ в области ниже края фундаментального поглощения наблюдается дополнительный мало интенсивный пик при $E=0.7$ эВ (рисунок 5.10). Этот пик практически полностью совпадает с полосой в CaMnO_3 , которая связывалась с поглощением малыми электростатическими поляронами.

Перейдем к рассмотрению оптических свойств электронно-легированных манганитов с замещением ионов Mn в ближней и средней ИК области, где преимущественно проявляется взаимодействие света с носителями заряда.

На рисунке 5.12 показаны спектры отражения $R(E)$ манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ со слабым легированием, когда номинальная концентрация ионов Mn^{3+} менее 10 %, (нелегированный CaMnO_3 , $z=0.005$, 0.01 , $y=0.03$) и с большими уровнями легирования, когда концентрация ионов Mn^{3+} более 10 % ($z=0.07$, 0.1 , $y=0.12$).

Спектр отражения манганита $\text{CaMn}_{0.995}\text{W}_{0.005}\text{O}_3$ практически полностью совпадает со спектром отражения нелегированного CaMnO_3 (который рассматривался в параграфе 4.1.4), а при замещении 1% ионов Mn ионами W происходит изменения в спектре, а именно – появление друдевского характера спектра $R(E)$ (рисунок 5.12а). Напомним, что в манганитах с замещением ионов Ca кроссовер от поляронной к зонной проводимости происходил лишь при концентрации La 3%.

Дальнейшее увеличение легирования в манганитах $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ приводит к усилению друдевского вклада. Однако, как видно из сравнения с данными для манганита $\text{Ca}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{MnO}_3$, рост коэффициента отражения с уменьшением энергии в Mn-замещенных образцах слабее, чем в образцах с замещением ионов Ca с близкой номинальной концентрацией ионов Mn^{3+} (рисунок 5.12б). Это свидетельствует о меньшей подвижности носителей заряда в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ с $z=0.07$, 0.10 , хотя зонный характер носителей сохраняется.

На рисунке 5.13 представлены спектры отражения $R(E)$ поликристаллов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0$, 0.02 , 0.04 и 0.07 . Видно, что замещение ионов Mn приводит к сильному уменьшению интенсивности полосы отражения при $E=0.07$ эВ ($\nu \approx 580 \text{ см}^{-1}$), а величина отражения в области $E < 0.07$ слабее уменьшается с ростом концентрации ионов Mo. Наблюдаемые изменения фонной полосы при 0.07 эВ могут объясняться большей (почти в 2 раза) массой иона Mo по сравнению с Mn. Подгонка спектров отражения с использованием модели простого осциллятора (формулы (2.2)-(2.5)) позволила оценить частоты продольных $\omega_l = 1.39 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ($\nu_l = 743 \text{ см}^{-1}$) и поперечных $\omega_t = 0.97 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ($\nu_t = 515 \text{ см}^{-1}$) колебаний высокоэнергетических оптических фононов, которые не меняются с легированием и совпадают со значениями,

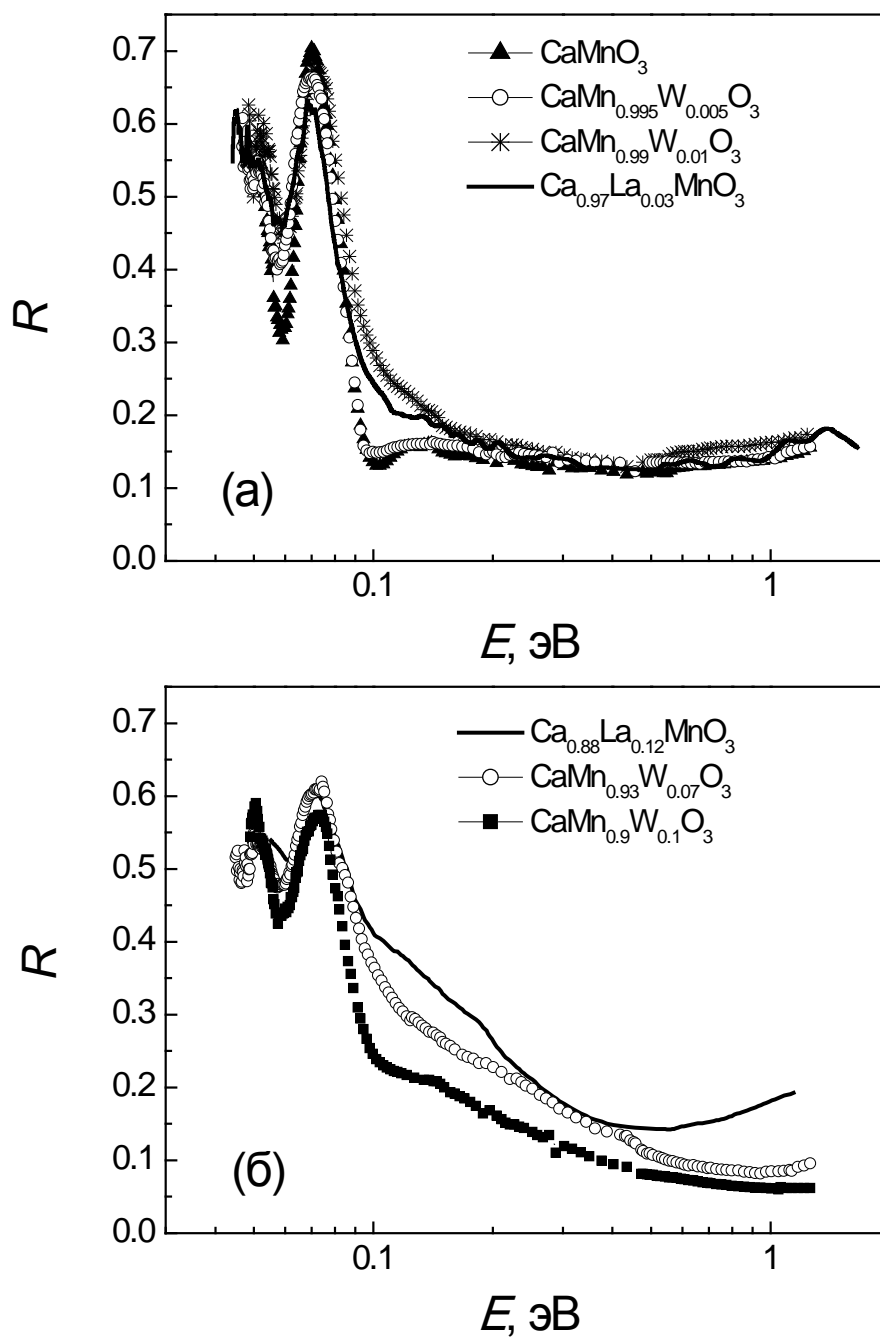


Рисунок 5.12 Спектры отражения поликристаллов $\text{CaMn}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$ (символы) и $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ (сплошные линии), измеренные при комнатной температуре.

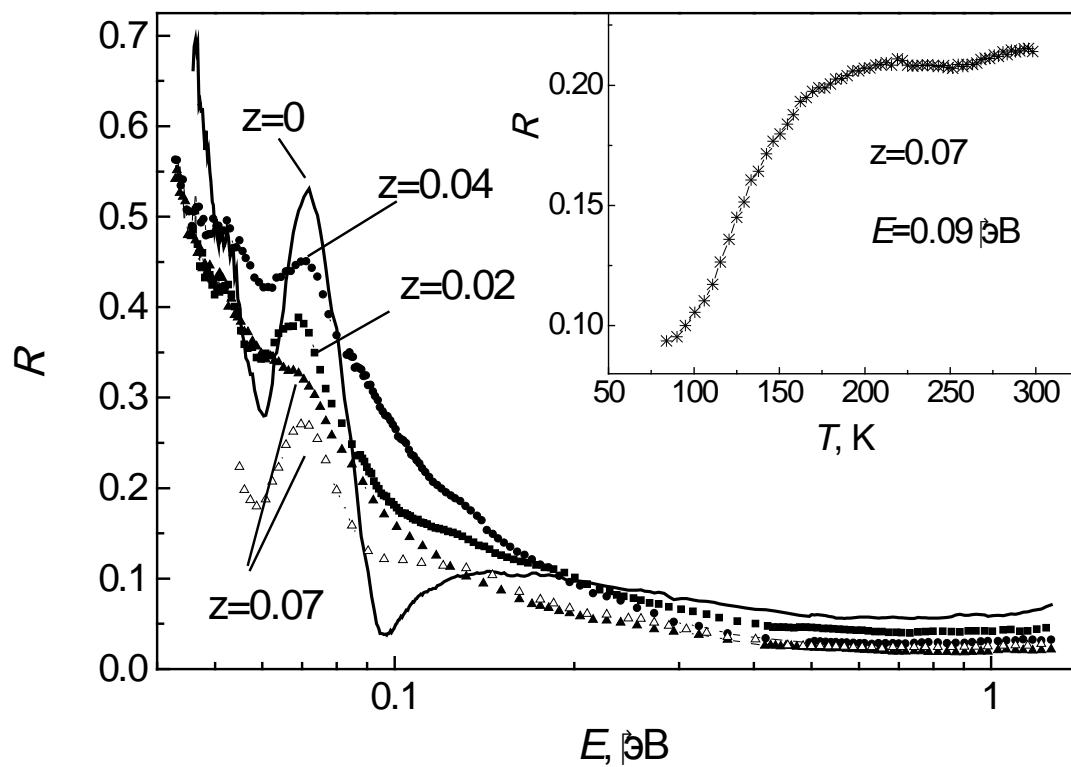


Рисунок 5.13. Спектры отражения поликристаллов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0, 0.02, 0.04$ и 0.07 , измеренные при $T=295$ К (сплошные символы) и при $T=80$ К (для $z=0.07$, открытые символы). На вставке показана температурная зависимость отражения, измеренная при энергии $E=0.09$ эВ, для образца с $z=0.07$.

определенными для монокристалла CaMnO_3 (см. параграф 4.1.4). Коэффициент затухания γ увеличивается более чем в 3 раза при увеличении концентрации ионов Mo (см. таблицу 5.1).

В области энергий $E > 0.08$ эВ легирование CaMnO_3 ионами Mo с $z=0.02$ приводит к заполнению минимума перед первой фононной полосой и квазидрудевскому характеру спектра отражения, как и для манганита $\text{CaMn}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_3$, что свидетельствует о том, что в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ носители заряда так же движутся в узкой d-зоне. Величина коэффициента отражения для манганита с $z=0.04$ выше, что согласуется с меньшей величиной сопротивления (рисунок 5.9).

Однако при дальнейшем увеличении концентрации ионов Mo ($z > 0.04$) не происходит усиление «зонного» вклада в спектре отражения, хотя номинальная концентрация ионов Mn^{3+} , которые отвечают за появление проводимости в CaMnO_3 , возрастает. Наоборот, величина отражения уменьшается (с сохранением вида спектра $R(E)$, характерного для существования делокализованных носителей заряда), что может быть связано с разрывом цепочек Mn-O-Mn при замещении ионов Mn, что приводит к сужению d-зоны, по которой осуществляется перенос носителей. В результате, чем выше содержание ионов Mo, тем более локализованными оказываются носители. Более низкое сопротивление $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ при комнатной температуре по сравнению с остальными исследованными манганитами не противоречит предположению о локализации носителей заряда, поскольку, как видно из зависимостей $\rho(T)$, для образца с $z=0.07$ сопротивление растет при охлаждении сильнее (рисунок 5.9).

На рисунке 5.14а показаны спектры оптической плотности $D(E)$ поликристаллов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0.02$, 0.04 и 0.07. Для сравнения на рисунке 5.14б приведены спектры оптической плотности CaMnO_3 . В спектрах $D(E)$ манганитов CaMnO_3 и $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ наблюдается глубокий минимум при $E=0.1$ эВ. Рост оптической плотности с уменьшением энергии ниже 0.1 эВ связан с фононным поглощением. Кроме полосы при $E=0.07$ эВ ($\nu \approx 580 \text{ c}^{-1}$), которая хорошо видна для образцов с $z=0.02$ и 0.07, соответствующей взаимодействию света с фононом, в спектрах оптической плотности видна довольно интенсивная полоса поглощения при $E=0.135$ эВ, которая, как видно из сравнения с рисунком 5.14б, является результатом существования полосы в спектре поглощения прессованного порошка CsI.

Фононные полосы в спектрах оптической плотности (рисунок 5.14а) сосуществуют с вкладом от взаимодействия света с носителями заряда: для всех легированных образцов в интервале энергий 0.08 - 0.6 эВ наблюдается рост оптической плотности (коэффициента поглощения) с уменьшением энергии. Подобный спектральный вид коэффициента поглощения характерен для материалов, в которых существует безактивационный перенос носителей заряда, т.е. существуют носители заряда зонного типа.

Таблица 5.1. Значения параметра затухания оптических фононов γ поликристаллов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$, определенные из подгонки с использованием модели одного осциллятора.

Содержание z (Mo)	0	0.02	0.04	0.07
Параметр затухания $\gamma, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	1.2	2.7	3.4	3.9

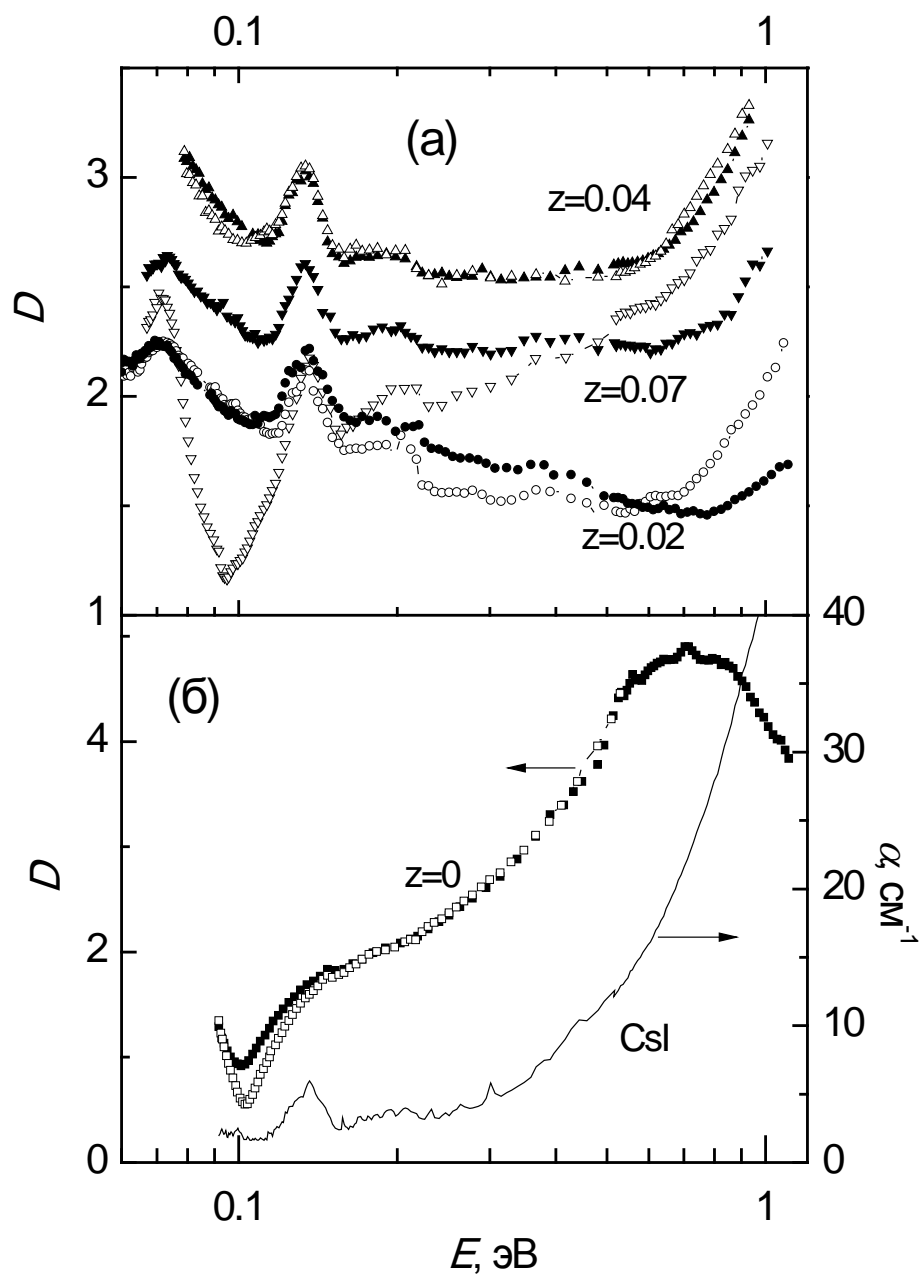


Рисунок 5.14 а) Спектры оптической плотности поликристаллов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0.02, 0.04$ и 0.07 ; б) спектры оптической плотности поликристалла CaMnO_3 (левая ось) и спектр поглощения прессованного порошка CsI (правая ось). Сплошные символы - $T=295 \text{ K}$, открытые символы - $T=80 \text{ K}$.

Наиболее сильный рост оптической плотности с уменьшением энергии наблюдается для $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$, с $z=0.02$, а наиболее слабый – для образца с $z=0.07$. Это согласуется со спектрами отражения исследуемых манганитов (рисунок 5.13). Отметим, что в электронно-легированных манганитах $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$ подобный «зонный вклад» в спектрах $D(E)$ не наблюдался (см. параграф 4.2.3, Рисунок 4.35а).

В высокоэнергетической области спектра (выше $E=0.6-0.8$ эВ) также наблюдается рост оптической плотности. Ранее при изучении спектров оптической проводимости монокристалла CaMnO_3 нами было определено, что край фундаментального поглощения формируется прямыми межзонными переходами, и ширина запрещенной зоны составляет $E_g=1.55$ эВ. В области энергий $E < E_g$ в CaMnO_3 существует полоса при 0.7 эВ (рисунок 5.14б), которая нами была связана с поглощением малыми электростатическими поляронами [195]. Хотя в спектрах оптической плотности манганитов с Мо подобная полоса явно не видна, для образца с $z=0.07$ в спектре оптической проводимости эта полоса имеется (рисунок 5.10). Как видно из рисунка 5.14а, в результате замещения ионов Mn ионами Mo происходит смещение начала роста кривой $D(E)$ в высокоэнергетической части спектра в сторону меньших энергий от $E=0.8$ эВ для образца с $z=0.02$ до $E=0.6$ эВ для манганитов с $z=0.04$ и 0.07. Поскольку эти энергии существенно меньше E_g , то данное смещение связано не с изменением ширины запрещенной зоны при легировании, а, возможно, с изменением энергии активации E_a поляронов, которая определяет положение максимума и ширину поляронной полосы ($E_{\max}=4E_a$; $\Delta E=8\sqrt{(E_a\hbar\omega_0/2)}$) (4.4) [195].

Рассмотрим, что происходит с оптическими спектрами $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ при охлаждении, т.е. при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Охлаждение поликристаллов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$ с $z=0.02$ и 0.04 до $T=80$ К не приводит к заметному изменению спектра отражения в измеренном спектральном интервале (кривые $R(E)$ при $T=80$ К для данных манганитов на рисунке 5.13 не показаны), но приводит к уменьшению коэффициента отражения для образца с $z=0.07$ в области энергий $E < 0.14$ эВ (рисунок 5.13). На вставке к рисунку 5.13 показана температурная зависимость отражения $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$, измеренная при энергии $E=0.09$ эВ, т.е. при энергии, соответствующей минимуму перед фононным спектром нелегированного манганита. Измерение $R(T)$ в данной точке позволяет проследить изменения в системе носителей заряда с температурой. Видно, что при охлаждении отражение уменьшается, как в полупроводниках. В области высоких температур интенсивность отраженного света меняется слабо, а ниже ~ 160 К – сильнее, что коррелирует с температурной зависимостью электросопротивления. Более сильное уменьшение отражения при понижении температуры ниже $T=160$ К связано с орбитальным упорядочением, возникающим вблизи этой температуры [241].

В спектрах оптической плотности $D(E)$ при охлаждении образца с $z=0.04$ значительных изменений не происходит, а для манганита с $z=0.02$ наблюдается смещение точки начала роста в высокоэнергетической части спектра в сторону меньших энергий (от 0.8 эВ до 0.55 эВ), но в целом вид спектра $D(E)$ сохраняется (рисунок 5.14).

Иная ситуация наблюдается для манганита, содержащего 7% ионов Mo. При уменьшении температуры кроме смещения начала роста в высокоэнергетической части спектра к более низким энергиям (как и для $z=0.02$) наблюдается сильное уменьшение оптической плотности ниже $E=0.5$ эВ. Исчезновение в спектре оптической плотности вклада от безактивационного переноса носителей заряда, вероятно, связано с сильной локализацией носителей заряда при переходе в состояние с орбитальным упорядочением. Отметим, что в манганитах на основе CaMnO_3 , легированных ионами La, с $y=0.10$ и 0.12 , в которых имело место зарядовое и орбитальное упорядочение, также происходило уменьшение оптической плотности при охлаждении в области спектра вблизи фононов (при $E=0.1$ эВ, см. рисунок 4.35), однако сам минимум менее глубокий, чем в $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$. В целом характер изменения оптической плотности манганита $\text{CaMn}_{0.93}\text{Mo}_{0.07}\text{O}_3$ с температурой согласуется с изменением коэффициента отражения.

Смещение начала роста оптической плотности к более низким энергиям, которое происходит в манганите, легированном ионами Mo с $z=0.07$, при охлаждении, может быть связано либо с уширением поляронной полосы при 0.7 эВ, которая видна в спектре оптической проводимости (рисунок 5.10), либо с ее смещением в область меньших энергий из-за уменьшения энергии активации поляронов E_a , которые, однако, не являются основными носителями заряда в данных манганитах. Отметим, что в предыдущем параграфе нами было показано сосуществование областей с разным типом проводимости в электронно-легированных манганитах на основе CaMnO_3 .

5.3. Сравнение манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ и $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$

Из анализа оптических свойств манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ с $\text{Me}=\text{W}, \text{Mo}$, $z \leq 0.10$ и данных электросопротивления, видно, что, так же, как и в электронно-легированных манганитах с замещением ионов Ca, для них характерно наличие зонных носителей заряда. При этом электронно-легированные манганиты условно можно разделить на слаболегированные (содержащие менее 10% номинальных ионов Mn^{3+}) и сильнолегированные.

Для первой группы манганитов при сравнении образцов с замещением ионов Ca и Mn с близкой номинальной концентрацией ионов Mn^{3+} оказалось, что носители заряда менее локализованы в Mn-замещенных манганитах, о чем свидетельствует: обнаруженная для них более низкая концентрация, при которой происходит переход от характера спектра отражения поляронного типа к спектру отражения, характерному для материалов с проводимостью зонного типа (рисунок 5.12а); «квазидрудевский» рост поглощения в низкоэнергетической части спектра оптической плотности (рисунок 5.14а); а так же меньшая величина электросопротивления манганитов (см. кривые для $CaMn_{0.98}Mo_{0.02}O_3$ и $Ca_{0.96}La_{0.04}MnO_3$ на рисунке 5.9). Все это свидетельствует о большей подвижности носителей заряда в манганитах $CaMn_{1-z}Me_zO_3$ с меньшими искажениями кристаллической решетки.

Для манганитов, содержащих более 10 % номинальных ионов Mn^{3+} , мы видим, что в образцах $CaMn_{1-z}Me_zO_3$ квазидрудевский вклад в спектрах оптической плотности слабее по сравнению с образцами $Ca_{1-y}La_yMnO_3$ (рисунок 5.14б). При этом в спектрах поглощения, измеренных при комнатной температуре, сохраняются признаки вклада от взаимодействия света с делокализованными носителями заряда, как видно для манганита $CaMn_{1-z}Mo_zO_3$ с $z=0.07$, однако эти носители не являются основными, и при низких температурах этот вклад исчезает. Уменьшение поглощения в этой области спектра сильнее, чем в манганитах с замещением ионов Ca. Таким образом, только при номинальной концентрации ионов Mn^{3+} более 10% проявляется влияние разрыва Mn-O-Mn цепочек, появляющееся при замещении ионов Mn ионами Mo или W и приводящие к усилению локализации носителей заряда.

5.4. Заключение к Главе 5

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.

Показано, что в манганитах $CaMn_{1-z}Me_zO_3$ и $Ca_{1-y}Re_yMnO_3$ номинальная концентрация Mn^{3+} , при которой кроме G-антиферромагнитной фазы появляется дополнительная антиферромагнитная фаза C-типа с моноклинной структурой, близка, и температуры фазовых переходов с легированием меняются одинаково. Таким образом, эволюция в магнитной подсистеме электронно-легированных манганитов определяется в первую очередь концентрацией носителей заряда.

Показано, что в эволюции электронной подсистемы манганитов с номинальной концентрацией ионов Mn^{3+} менее 10% искажения кристаллической решетки оказывают большее влияние на локализацию носителей заряда, чем разрушение Mn-O-Mn цепочек. Разрыв Mn-O-Mn связей приводит к усилению локализации носителей заряда при концентрации ионов Mn^{3+} более 10%.

Основные результаты, приведенные в Главе 5, опубликованы в работах [249, 254, 256].

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

6.1. Проблема спинового состояния ионов Co в кобальтатах LaCoO_3

Среди оксидов 3d-металлов со структурой перовскита, в которых, так же как и в легированных манганитах, наблюдается тесная взаимосвязь магнитной, орбитальной, зарядовой и структурной подсистем, выделяются кобальтиты – материалы на основе ReCoO_3 , где Re – ион La или других редкоземельных элементов (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd...). Взаимосвязь магнитной и орбитальной подсистемы проявляется в конкуренции различных спиновых состояний ионов Co: высокоспинового (HS, $t^4_{2g}e^2_g$, $S=2$), низкоспинового (LS, $t^6_{2g}e^0_g$, $S=0$) и промежуточнospинового (IS, $t^5_{2g}e^1_g$, $S=1$). Вопрос о реализации определенного вида спинового состояния в нелегированных кобальтатах LaCoO_3 при различных температурах является активно дискутируемым и в настоящее время не имеет окончательного ответа (см. обзор [29] и ссылки в нем).

Для нас наибольший интерес представляют кобальтиты, в которых редкоземельный ион, в частности ион La, частично замещается двухвалентными щелочноземельными ионами Ca, Sr, Ba. В результате неизоэлектронного замещения ионов La кроме ионов Co^{3+} возникают ионы Co^{4+} , которые также могут находиться в высокоспиновом, промежуточнospиновом и низкоспиновом состоянии с $S=5/2$, $3/2$ и $1/2$, соответственно. Так же, как и манганиты, легированные кобальтиты $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ демонстрируют тенденцию к зарядовому разделению фаз: при замещении ионов La двухвалентными ионами, например, ионами Sr, в кобальтите возникают обогащенные дырками металлические ферромагнитные кластеры в матрице, содержащей меньшую концентрацию носителей заряда, которая по свойствам близка к нелегированному LaCoO_3 [257]. Ионы кобальта в ферромагнитной фазе находятся в промежуточнospиновом состоянии, а для ионов Co в матрице характерен термически индуцированный переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние. В области слабого легирования ионами Sr ($x < 0.20$) проводящие области, обогащенные носителями заряда, изолированы друг от друга и демонстрируют суперпарамагнитное поведение ниже $T_c=240$ К. Дальний магнитный порядок появляется ниже температуры суперпарамагнитного замораживания, которая растет с увеличением концентрации ионов Sr. При $x=0.2$ между ферромагнитными металлическими кластерами наступает магнитная перколяция, за счет чего при $T_c \approx 250$ К происходит ферромагнитное упорядочение кластеров. В кобальтатах с $0.20 \leq x \leq 0.25$ наблюдается

полупроводниковое поведение электросопротивления, а металлическое ферромагнитное поведение обнаруживается для составов с $0.30 \leq x \leq 0.50$, несмотря на присутствие обедненной носителями заряда матрицы для $x=0.50$ [257]. Концентрация ионов Sr^{2+} , при которой устанавливается дальний ферромагнитный порядок, отличается по данным различных авторов [257-259], что связано с нестабильностью кобальтитов относительно формирования кластеров, обогащенных ионами Sr^{2+} , и содержащих ионы Co в промежуточноспиновом состоянии, а также с химической неоднородностью, которая может возникать в результате различной термической предыстории образца, и со стехиометрией по кислороду.

К началу работы над диссертацией, вопрос о том, возникают ли металлические кластеры в результате химической неоднородности, когда, например, фазы с $x=0.5$ и 0.2 сосуществуют в кобальтите состава $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ [260], или возникают за счет электронного разделения фаз, был не до конца ясен.

В связи с этим нами были исследованы оптические свойства пленок кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15, 0.25, 0.35$ в ближнем и среднем ИК диапазоне [261, 262], проведено сопоставление с данными электросопротивления, а для получения информации о магнитном состоянии данных пленок – исследован экваториальный эффект Керра.

Исследованные пленки кобальтитов были получены методом лазерного распыления на подложку LaAlO_3 из керамических мишеней номинального состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15, 0.25$ и 0.35 . Состав исследованных пленок был выбран таким образом, чтобы одна из пленок (с $x=0.15$) была ниже порога перколяции, при котором ниже температуры Кюри образуется бесконечный ферромагнитный кластер, вторая пленка имела состав вблизи порога перколяции ($x=0.25$), а третья – выше порога перколяции ($x=0.35$). Подробно методика получения пленок исследованных кобальтитов приведена в [262].

6.2. Особенности магнитной подсистемы пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Экваториальный эффект Керра

Рассмотрим данные эффекта Керра, полученные для исследуемых пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15, 0.25$ и 0.35 . На рисунке 6.1 показаны температурные зависимости экваториального эффекта Керра $\delta(T)$, измеренные в магнитном поле $H=3.5$ кЭ при энергии $E=2.8$ эВ. Эта энергия в спектре $\delta(E)$, показанном на рисунке 6.2, соответствует широкой полосе с отрицательным эффектом Керра.

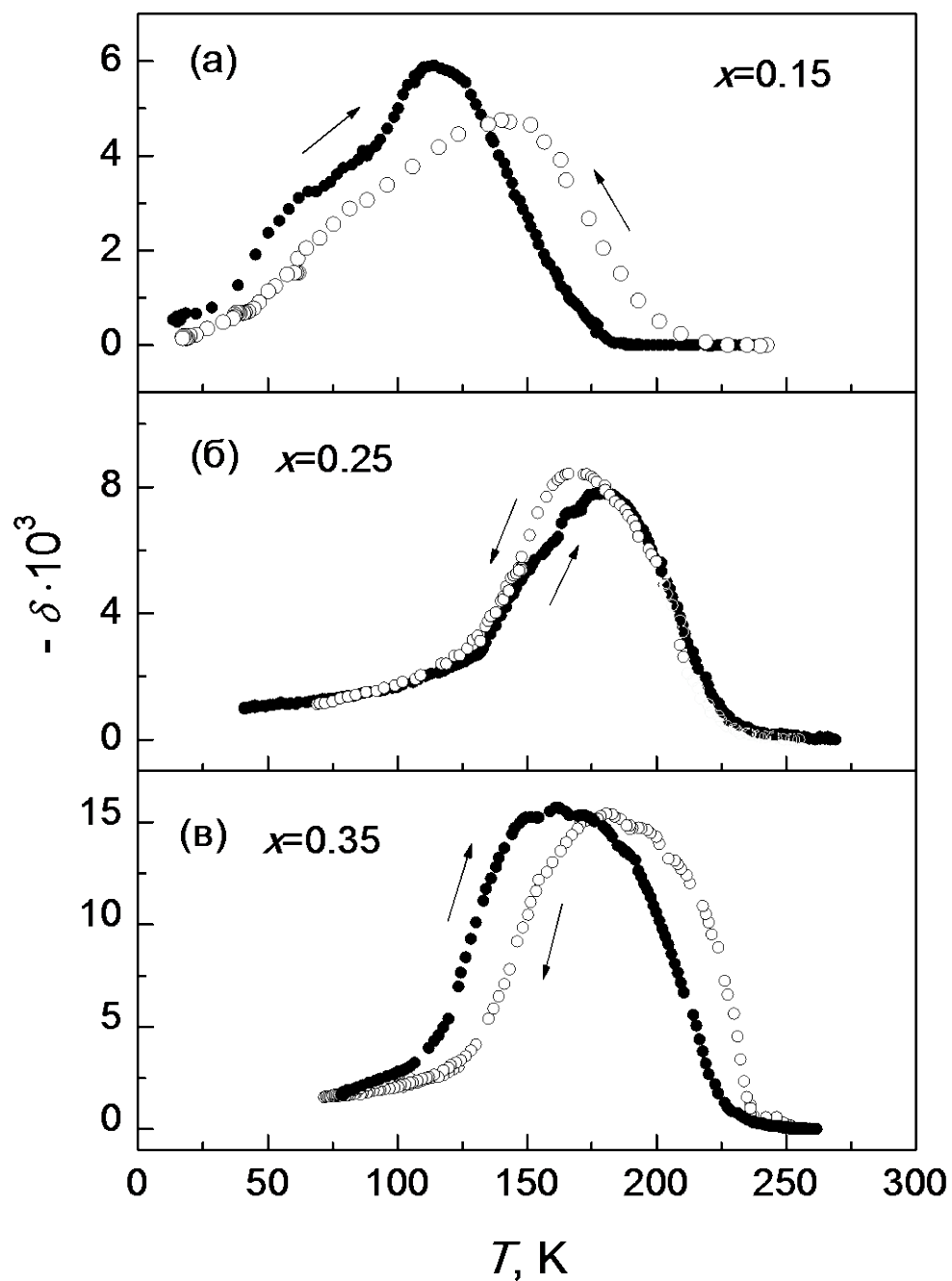


Рисунок 6.1. Температурные зависимости экваториального эффекта Керра пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15$, 0.25 и 0.35 , измеренные в магнитном поле $H=3.5$ кЭ при $E=2.8$ эВ в режиме охлаждения (светлые символы) и нагрева (темные символы).

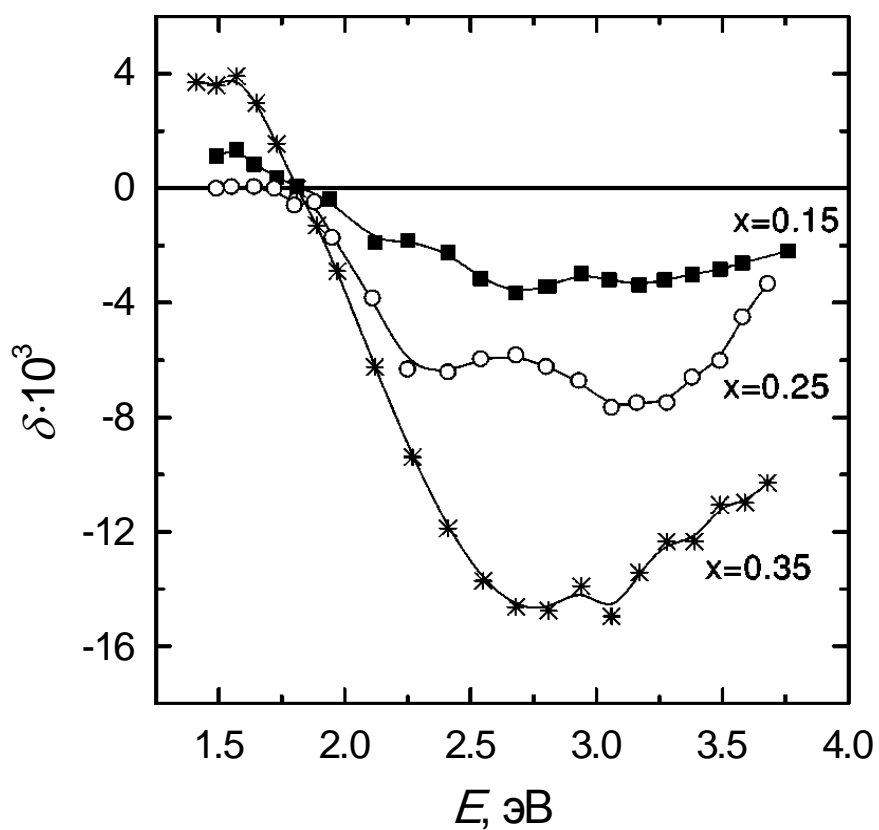


Рисунок 6.2. Спектральные зависимости экваториального эффекта Керра пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15, 0.25$ и 0.35 , измеренные при температуре максимума в температурной зависимости $\delta(T)$ в режиме нагрева.

Высокая величина экваториального эффекта Керра может быть связана с сильным спин-орбитальным взаимодействием, которое ожидается для ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии. Так же как и для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [74], абсолютная величина эффекта Керра в спектре $\delta(E)$ (рисунок 6.2) имеет наибольшее значение при $E \approx 3$ эВ. Такая форма спектра $\delta(E)$ в работе [74] связывалась с d-d переходами $t_{2g} \rightarrow e_g^*$, разрешенными для состояний со спином вверх за счет гибридизации с орбиталями $O(2p)$, причем эти переходы могут иметь место в ионах Co^{3+} в промежуточнospиновом или высокоспиновом состоянии, и отсутствуют для этих ионов в низкоспиновом состоянии.

Температурные зависимости $\delta(T)$ отражают характерные особенности при переходе в магнитоупорядоченное состояние. При охлаждении пленок от комнатной температуры эффект Керра сначала растет, а затем уменьшается. В режимах нагрев-охлаждение для всех пленок наблюдается температурный гистерезис: кривые $\delta(T)$, полученные при нагреве, смещены в сторону низких температур по сравнению с кривыми, измеренными при охлаждении. Для пленки с $x=0.25$ гистерезис слабее и наблюдается только в области пика зависимости $\delta(T)$. Как видно из рисунка 6.1, температурная область существования эффекта Керра для пленки с $x=0.15$ – ниже, а для пленок с $x=0.25$ и 0.35 – практически совпадают. Величина эффекта Керра в максимуме растет с увеличением концентрации ионов Sr от $\delta=6 \cdot 10^{-3}$ для $x=0.15$ до $\delta=15 \cdot 10^{-3}$ для $x=0.35$. Температура резкого роста величины $\delta(T)$ при охлаждении соответствует температуре Кюри, и для пленки с $x=0.15$ температура Кюри равна $T_C=175$ К, а для пленок с $x=0.25$ и 0.35 – совпадает и равна $T_C=230$ К.

В области низкотемпературного края максимума эффекта Керра для пленки с $x=0.15$ имеется дополнительная аномалия («плечо») при $T \approx 60$ К, которая, как следует из сравнения с данными динамической и статической магнитной восприимчивости χ_{ac} и χ_{dc} [257, 258, 260, 263], связана с температурой замораживания состояния «спинового стекла».

При низких температурах величина эффекта Керра в пленках примерно на порядок меньше по сравнению с максимальными значениями (рисунок 6.1). При этом низкотемпературное значение δ для пленки с $x=0.15$ выше, чем для пленок с большей концентрацией ионов Sr.

Полевые зависимости эффекта Керра $\delta(H)$ для пленок, измеренные при различных температурах, показаны на рисунке 6.3. Полевые зависимости имеют разный вид: для пленок с $x=0.25$ и 0.35 кривые $\delta(H)$, измеренные при $T=180$ К и 190 К, соответственно, т.е. в температурной области максимального эффекта Керра, имеют вид, типичный для ферромагнетиков с насыщением в магнитном поле $H=3$ кЭ. При более низких температурах эффект Керра является линейной функцией от магнитного поля, так же как и для пленки с $x=0.15$.

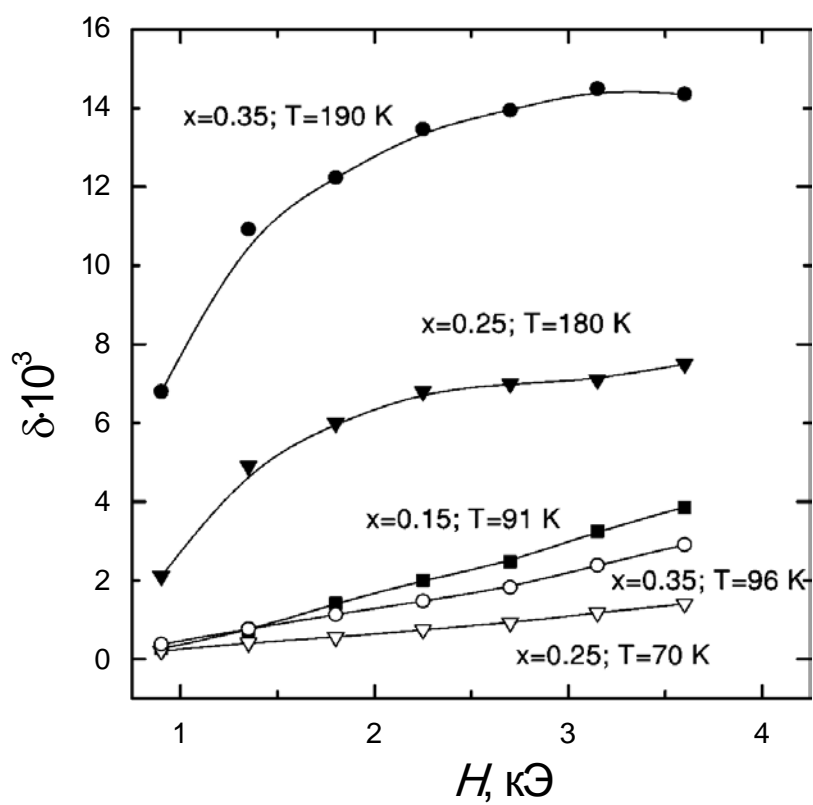


Рисунок 6.3. Полевые зависимости экваториального эффекта Керра пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15, 0.25$ и 0.35 , измеренные при $E=2.8$ эВ при различных температурах.

Полученные данные эффекта Керра для пленок кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15, 0.25$ и 0.35 объясняются следующими особенностями магнитной подсистемы.

В области $T_C=175$ К для состава с $x=0.15$ и $T_C=230$ К для составов с $x=0.25$ и 0.35 происходит магнитный фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. При этом кобальтит с $x=0.15$ в соответствии с работами [257-259] характеризуется формированием отдельных изолированных ферромагнитных кластеров, обогащенных дырками (возникающих за счет неизовалентного замещения ионов La ионами Sr). Ферромагнитное взаимодействие в кластерах в основном связано со сверхобменом между ионами Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии и Co^{4+} в низкоспиновом состоянии ($\text{Co}^{3+}(\text{IS})-\text{O}-\text{Co}^{4+}(\text{LS})$) или с двойным обменом локализованных t_{2g} электронов посредством свободных e_g электронов. Промежуточнospиновое состояние ионов Co^{3+} стабилизируется на границе кластеров, обогащенных дырками, и матрицы, обедненной дырками. Между собой кластеры связаны антиферромагнитно за счет сверхобмена между ионами Co^{3+} [257]. Поскольку кластеры распределены случайным образом, межкластерный обмен фрустрирован, и суммарные магнитные моменты кластеров имеют неколлинеарную ориентацию. При увеличении уровня легирования объем ферромагнитных кластеров увеличивается так, что они становятся близки к перколяции (для состава с $x=0.25$), а затем формируется бесконечный ферромагнитный кластер (для $x=0.35$).

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

Сильное уменьшение эффекта Керра при низких температурах и изменение характера полевой зависимости $\chi(H)$ указывают на то, что, несмотря на металлический характер проводимости, ферромагнитное состояние пленок неоднородно и может быть близко к состоянию кластерного стекла. Более подробно вопросы неоднородного магнитного и зарядового состояния и спиновых переходов в ионах Co будут рассмотрены ниже.

6.3. Особенности зарядовой подсистемы пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

6.3.1. Сопротивление и магнитосопротивление

На рисунке 6.4а показаны температурные зависимости электросопротивления исследуемых пленок кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Видно, что с увеличением легирования сопротивление

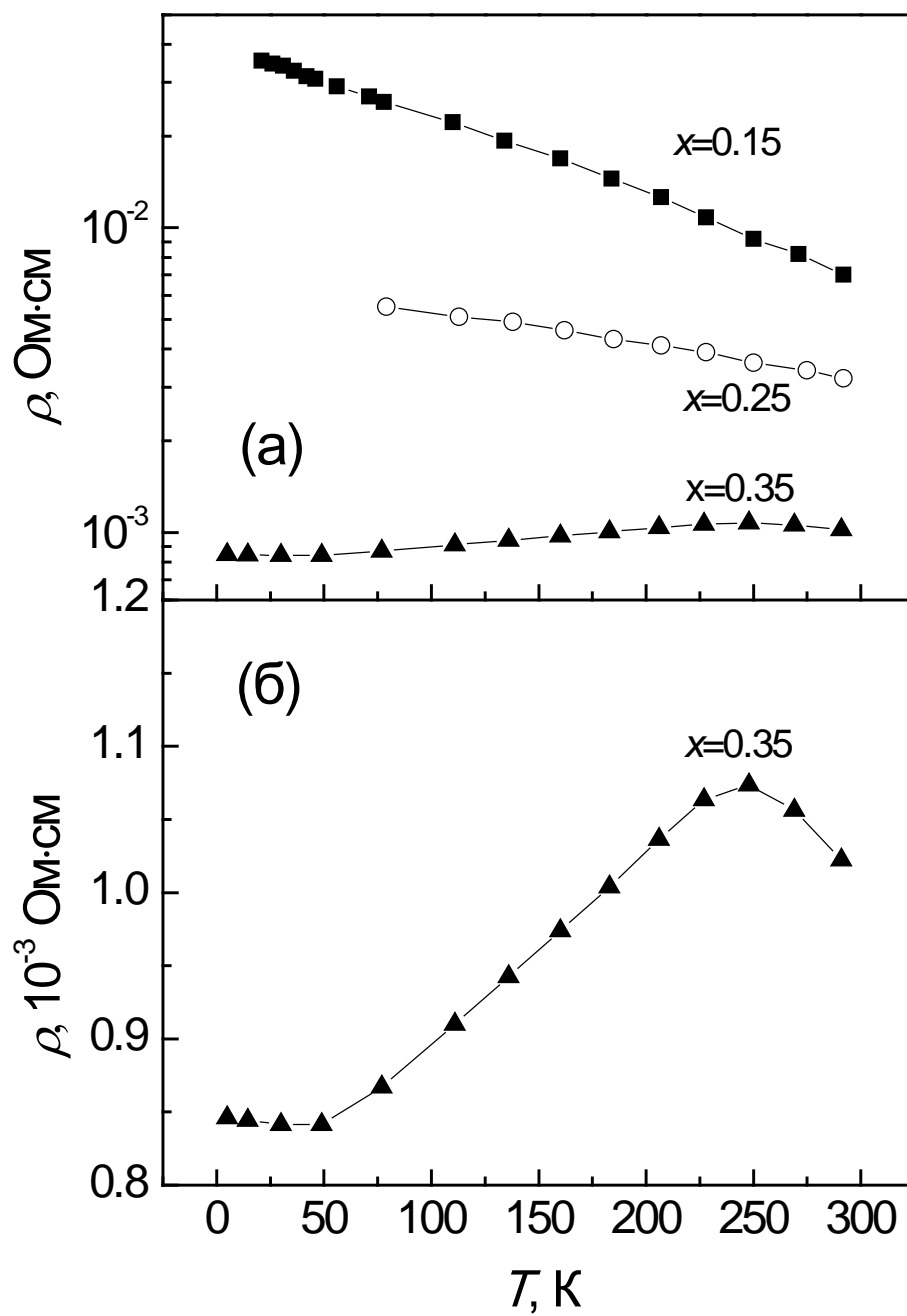


Рисунок 6.4. Температурные зависимости электросопротивления пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. На панели (б) – зависимость $\rho(T)$ для пленки с $x=0.35$ в линейном масштабе.

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 (Рисунок 6.4б).

Приложение магнитного поля $H=20$ кЭ приводит к уменьшению сопротивления и отрицательному эффекту магнитосопротивления (рисунок 6.5), который по абсолютной величине не превышает 10%. Для пленки с $x=0.15$ магнитосопротивление появляется вблизи $T=240$ К и растет по абсолютной величине с уменьшением температуры, достигая наибольших значений при $T \approx 60-80$ К. Для пленки с $x=0.25$ магнитосопротивление появляется при $T \approx 260-280$ К и величина $|\Delta\rho/\rho|$ растет при охлаждении. Такой характер магнитосопротивления является следствием неоднородного состояния в виде существования слабосвязанных ферромагнитных областей, обогащенных дырками и помещенных в обедненную дырками матрицу, и связан с переносом носителей заряда между этими областями.

Для пленки с $x=0.35$ магнитосопротивление имеет наибольшее по величине значение при $T=T_C=230$ К, что связано с уменьшением магнитных флуктуаций в области магнитного фазового перехода. Магнитосопротивление, наблюдаемое для данной пленки при низких температурах, связано, так же как и в пленках с $x=0.15$ и 0.25 , с магнитной неоднородностью вследствие сохранения непроводящих областей, обедненных дырками.

6.3.2. Оптические свойства

На рисунке 6.6 показаны спектры оптической плотности пленок кобальтитов, измеренные в спектральном интервале $0.2 - 1.5$ эВ при $T=295$ К и $T=80$ К. В области более высоких энергий начинаются полосы фундаментального поглощения (рисунок 6.7), а фоновое поглощение начинается при $E < 0.08$ эВ, как следует из спектров отражения нелегированного LaCoO_3 [264].

Как видно из рисунка, при комнатной температуре в кобальтите с $x=0.15$ при уменьшении энергии $E < 1.5$ эВ наблюдается сначала уменьшение поглощения до $E=0.6$ эВ, а затем слабый рост. Для пленок с $x=0.25$ и 0.35 в области высоких энергий ($E > 0.6$ эВ) поглощение практически не зависит от энергии, а рост поглощения при $E < 0.6$ эВ более сильный, чем для пленки с $x=0.15$. Рост поглощения с уменьшением энергии в области взаимодействия света с носителями заряда обычно наблюдается в материалах, в которых имеется безактивационный перенос носителей заряда, так называемый друдевский или квазидрудевский вклад в поглощение света.

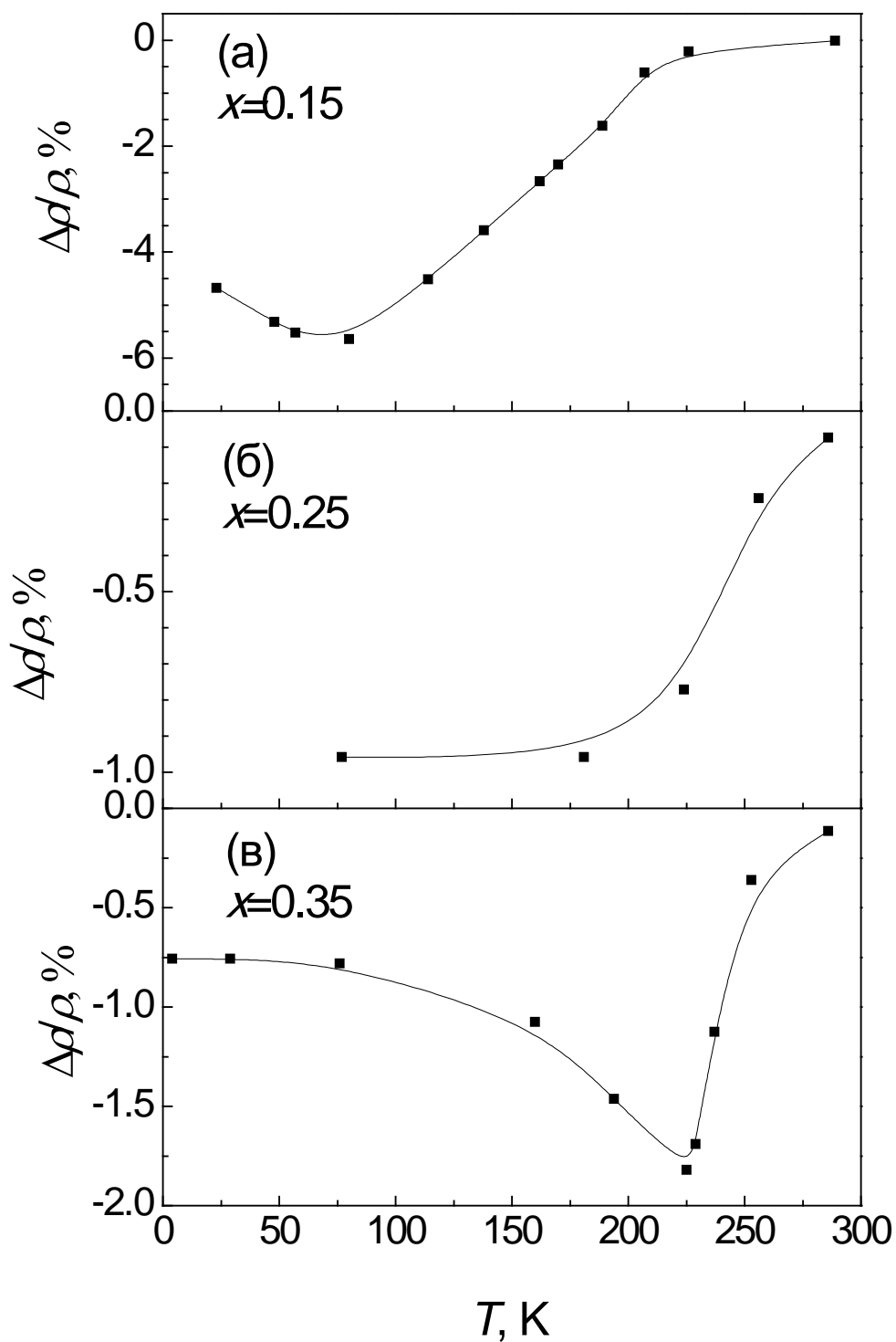


Рисунок 6.5. Температурные зависимости магнитосопротивления пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, измеренные в поле $H=20$ кЭ.

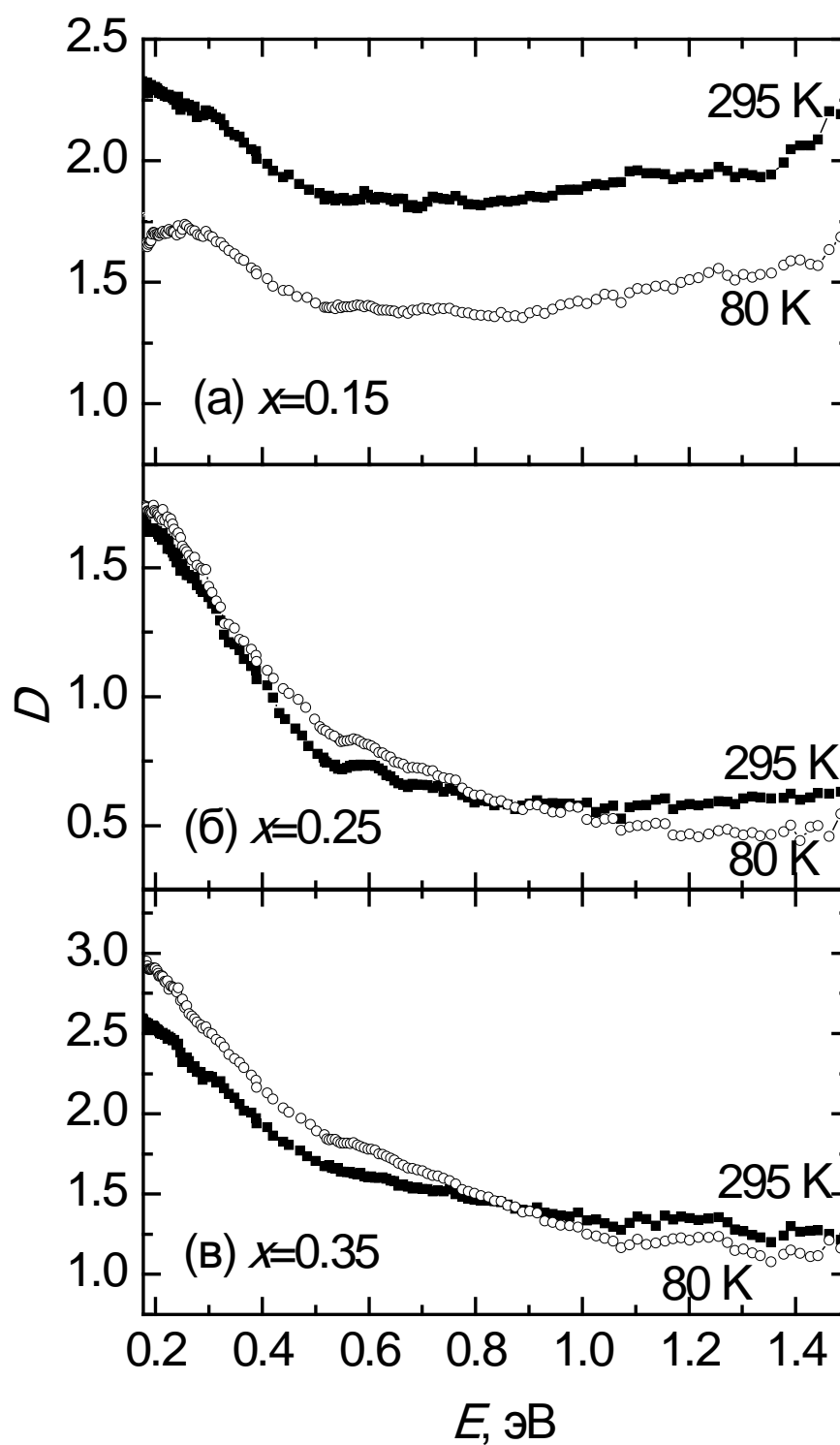


Рисунок 6.6. Спектры оптической плотности пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, измеренные при комнатной температуре и при $T=80$ К.

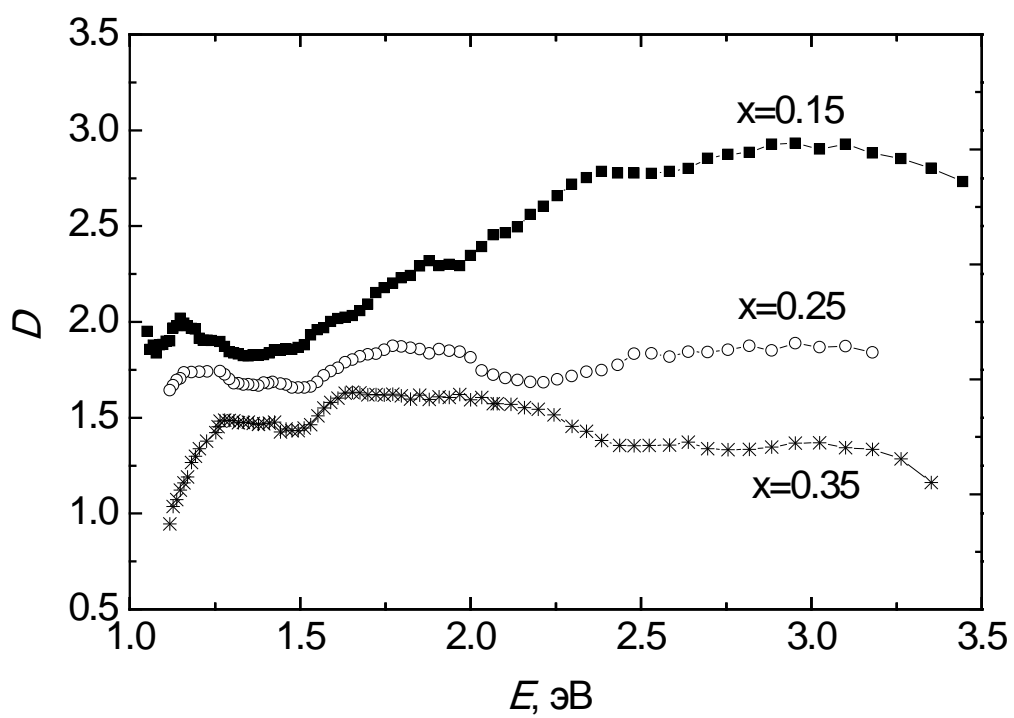


Рисунок 6.7. Спектры оптической плотности пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, измеренные при комнатной температуре в области фундаментального поглощения.

Охлаждение кобальтитов приводит к уменьшению оптической плотности для пленки с $x=0.15$ во всем измеренном спектральном интервале. Такое изменение оптической плотности (или поглощения) типично для материалов с полупроводниковой проводимостью, когда охлаждение приводит к увеличению локализации носителей заряда. Для пленок с $x=0.25$ и 0.35 ситуация несколько иная: уменьшение оптической плотности наблюдается в высокоэнергетической части спектра, при $E > 1.0$ эВ, а при $E < 1.0$ эВ поглощение увеличивается (рисунок 6.6б и 6.6в). Для наиболее легированной пленки с $x=0.35$ это увеличение более заметно, а начало низкоэнергетического роста смещается от $E=0.6$ эВ в сторону больших энергий, к $E=1.05$ эВ. Такое температурное изменение спектра поглощения обычно наблюдается в материалах с металлической проводимостью. Сравнение спектров оптической плотности для пленок с $x=0.25$ и 0.35 указывает на то, что в пленке с $x=0.35$ квазидрудевский вклад сильнее и при охлаждении он становится еще более существенным.

Для более подробного анализа характера изменения поглощения в исследуемой области спектра нами были измерены температурные зависимости пропускания света при энергии $E=0.2$ эВ, где изменение поглощения в основном определяется вкладом носителей заряда, и при энергии $E=1.0-1.4$ эВ, т.е. на краю фундаментального поглощения, где вклад от носителей заряда минимален (рисунок 6.8).

Сначала рассмотрим температурные зависимости пропускания в области взаимодействия света с носителями заряда.

При $E=0.2$ эВ для кобальтита с $x=0.15$ пропускание света при охлаждении от $T=300$ К до $T=80$ К увеличивается, т.е. зависимость $t(T)$ имеет полупроводниковый характер во всем измеренном температурном интервале. Такой же характер имеет и температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ (рисунок 6.4). Полупроводниковый характер зависимостей $t(T)$ и $\rho(T)$ и слабый (по сравнению с другими исследованными пленками кобальтитов) квазидрудевский вклад в спектре оптической плотности свидетельствует о том, что обогащенные дырками ферромагнитные области, которые появляются при $T=180$ К по данным эффекта Керра (а так же по данным работ [257-259]), имеют очень малый размер и не имеют металлической проводимости, и слабый вклад от безактивационного переноса носителей заряда в оптических спектрах в средней ИК области связан с туннелированием носителей между данными областями. Это согласуется с характером температурной зависимости магнитосопротивления (рисунок 6.5). Для данной пленки магнитосопротивление достигает наибольших значений, однако только при низких температурах, существенно ниже T_C . Мы предполагаем, что данное магнитосопротивление связано с увеличением вероятности межкластерного туннелирования носителей заряда при приложении магнитного поля.

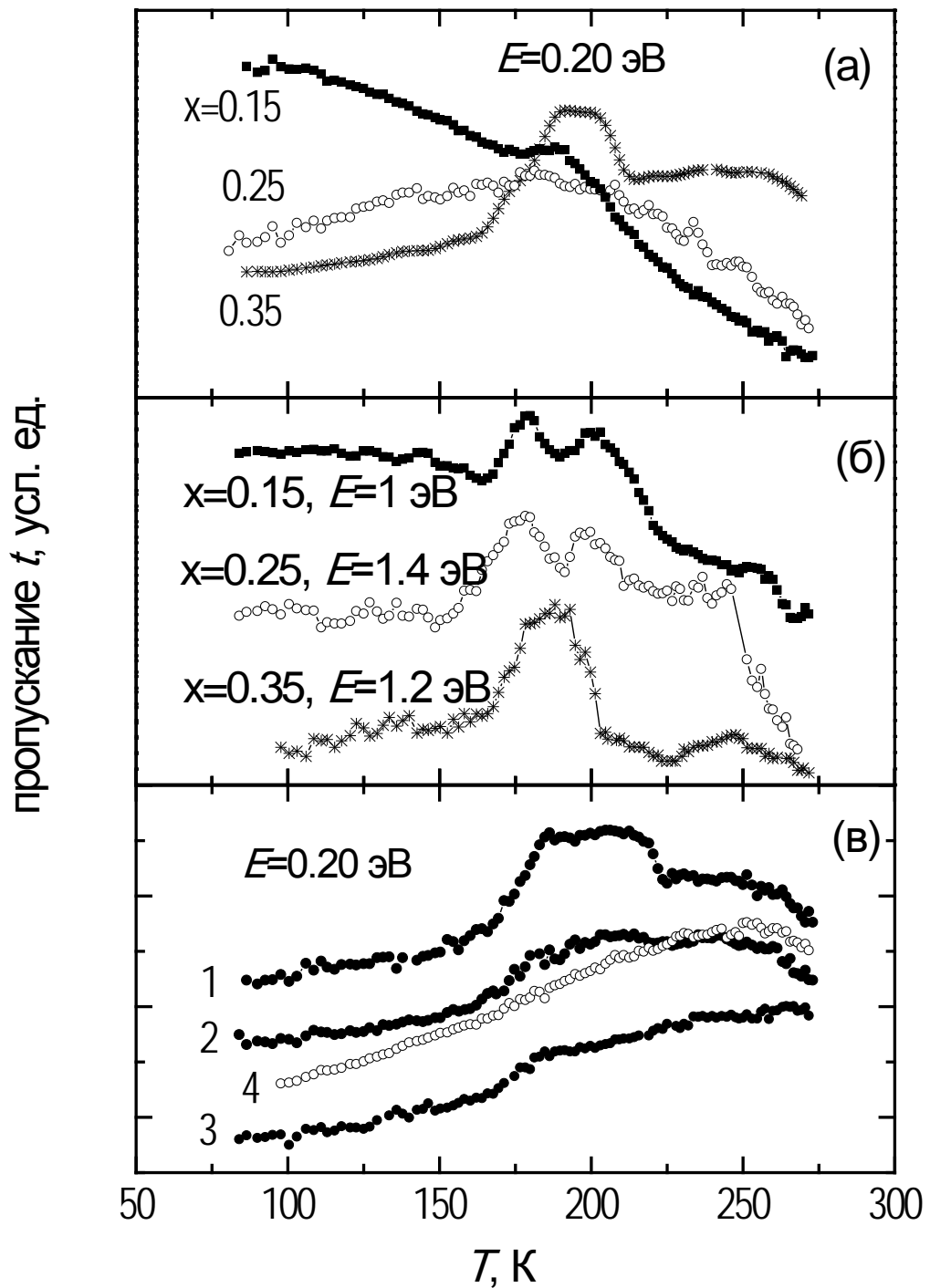


Рисунок 6.8. Температурные зависимости пропускания света пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, измеренные при $E=0.20$ эВ (а), при $E=1.0 - 1.4$ эВ (б), и для пленки с $x=0.35$ при различных условиях измерения при $E=0.20$ эВ (в): 1 – ZFC, измерение без магнитного поля, 2 – FC, измерение без магнитного поля, 3 – ZFC, измерение в поле 8 кЭ, 4 – «быстрое» охлаждение (со скоростью 20 К/мин) после нагрева до 320 К, измерение без магнитного поля.

В пленке с $x=0.25$, как видно из рисунка 6.8, пропускание, измеренное при $E=0.2$ эВ, растет при уменьшении температуры в интервале $200 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ и уменьшается при $T < 180 \text{ К}$, т.е. при $T \approx 180 \text{ К}$ наблюдается смена полупроводникового характера температурной зависимости пропускания света на металлический. При этом электросопротивление демонстрирует полупроводниковый характер во всем температурном интервале от 300 К до 80 К и переход металл-изолятор в зависимости $\rho(T)$ не наблюдается. Подобное расхождение зависимостей $t(T)$ и $\rho(T)$ наблюдалось в слабелегированных манганитах (см. параграф 2.2) и являлось следствием существования в полупроводниковой матрице отдельных областей с металлической проводимостью. Аналогичная ситуация имеет место и в пленке кобальтита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.25$. Увеличение уровня легирования ионами Sr от 0.15 до 0.25 приводит к увеличению концентрации дырок. Объем ферромагнитных кластеров также увеличивается, и усиливается обмен через носители заряда (двойной обмен). Уменьшение пропускания света ниже $T=180 \text{ К}$ и отсутствие перехода металл-изолятор в температурной зависимости сопротивления указывают, что в пленке с $x=0.25$ переход к ферромагнитному металлическому состоянию происходит скорее в изолированных обогащенных дырками кластерах, чем в матрице, и сквозной канал металлической проводимости не образуется. Переход металл-изолятор в кластерах проявляется и в температурной зависимости магнитосопротивления (рисунок 6.5): магнитосопротивление достигает максимума вблизи $T=200 \text{ К}$, что согласуется с данными температурной зависимости пропускания света, а низкотемпературное магнитосопротивление свидетельствует о неоднородном магнитном состоянии.

Отметим, что экваториальный эффект Керра для пленки этого кобальтита с $x=0.25$ появляется при $T \approx 230 \text{ К}$ (рисунок 6.1), т.е. выше температуры перехода металл-изолятор в кластерах. Как отмечается в работе [258], меньшая температура перехода металл-изолятор по сравнению с температурой Кюри ожидается для этой концентрации ионов Sr. Полевая зависимость эффекта Керра, измеренная при $T=180 \text{ К}$, имеет вид, типичный для ферромагнетиков, но линейна при $T=70 \text{ К}$, что характерно для суперпарамагнитных систем, и может быть связано с изменением соотношения между ферромагнитным и антиферромагнитным вкладом, отвечающим за магнетизм для этой пленки при низких температурах.

В пленке с $x=0.35$ пропускание света при $E=0.2$ эВ уменьшается при охлаждении ниже $T=250 \text{ К}$ (рисунок 6.8), т.е. имеет металлический характер, так же как и температурная зависимость электросопротивления (рисунок 6.4б). Это согласуется с тем, что данная концентрация ионов Sr выше критической концентрации, при которой происходит перколяция ферромагнитных металлических кластеров ниже T_C [257]. При этом металлический характер температурной зависимости пропускания света более выражен, чем для пленки с $x=0.25$.

Отметим, что на фоне металлического хода $t(T)$ пленки с $x=0.35$ видна аномалия в области температур 160-220 К, которая так же видна и для пленки с $x=0.15$, она будет обсуждаться ниже.

Температурная зависимость магнитосопротивления (рисунок 6.5) типична для оптимально-легированных кобальтитов и максимум при $T=230$ К, что соответствует температуре Кюри данной пленки. Экваториальный эффект Керра для пленки с $x=0.35$ достигает максимума при той же температуре, что и для пленки с $x=0.25$, но абсолютное значение эффекта Керра выше, а температурный интервал максимального по величине эффекта Керра – шире (рисунок 6.1). В то же время величина эффект Керра резко уменьшается ниже $T=160$ К. Так же как и для пленки с $x=0.25$ полевая зависимость эффекта Керра демонстрирует ферромагнитный характер в области температур, где $\chi(T)$ имеет максимум, но линейна при $T=96$ К.

Хотя в пленке кобальтита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.35$ образовался сквозной ферромагнитный металлический кластер, обедненные дырками области (которые при более низком уровне легирования являются основной матрицей) сохраняются до $x=0.5$ [257]. Большая по протяженности граница между кластером и матрицей и/или переходный слой между ними содержит ионы Co^{3+} в промежуточноспиновом состоянии, которые испытывают переход в низкоспиновое состояние при уменьшении температуры и поэтому не дают вклад в эффект Керра. Поскольку число ионов Co^{3+} в промежуточноспиновом состоянии уменьшается из-за появления ионов Co^{4+} при неизоэлектронном легировании, и соответствующее ферромагнитное взаимодействие растет слабее, носители заряда могут постепенно локализоваться внутри ферромагнитного кластера. Этот механизм, возможно, объясняет рост сопротивления пленки с $x=0.35$ ниже $T=50$ К. Низкотемпературный максимум в температурной зависимости сопротивления (рисунок 6.4) типичен для полупроводниковых образцов со слабой связью между ферромагнитными зернами. В этом случае при низких температурах может возникать межзеренное туннелирование, что ведет к неметаллическому характеру зависимости $\rho(T)$ [265]. Сильное уменьшение эффекта Керра при низких температурах и изменение характера полевой зависимости $\chi(H)$ указывают на то, что, несмотря на металлический характер проводимости пленки, ферромагнитное состояние неоднородно и может быть близко к состоянию кластерного стекла.

В температурных зависимостях пропускания всех исследованных пленок кобальтитов, измеренных при $E=1.0 - 1.4$ эВ, т.е. при энергиях, при которых свободные носители заряда не дают вклад в спектры оптической плотности (см. область существования квазидрудеского вклада на кривых $D(E)$ на рисунке 6.6), на фоне слабого роста пропускания с уменьшением температуры имеется ярко выраженная аномалия, которая находится в той же температурной области, что и в зависимостях $t(T)$, измеренных при $E=0.2$ эВ, однако ее характер более

сложный. Наличие этой аномалии в области «хвостов» полос фундаментального поглощения свидетельствует о том, что в этой температурной области происходит изменение интенсивностей полос фундаментального поглощения, которые видны на рисунке 6.7.

6.3. Фазовые переходы с изменением спинового состояния ионов Co

Обратимся к области температурной аномалии, наблюдаемой в температурных зависимостях пропускания при $T=160-220$ К. Данная аномалия в зависимости $t(T)$, измеренной при $E=0.2$ эВ и при $E=1.0-1.4$ эВ (рисунок 6.8) появляется практически в одной и той же температурной области и очень хорошо видна для пленок с $x=0.15$ и 0.35 на фоне полупроводникового в целом или металлического характера кривой $t(T)$. Для пленки с $x=0.25$ температурная область аномалии практически совпадает с областью перехода металл-изолятор и поэтому аномалия не так ярко выражена. 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 низкоспинового состояния в высокоспиновое либо в промежуточнospиновое состояние с ростом температуры.

Как отмечалось в начале главы, в литературе ведется дискуссия о типах спиновых состояний, которые реализуются в кобальтитах. В работе [266] на основании вычислений в молекулярном поле с использованием модели Изинга найдены энергии высокоспинового, промежуточнospинового и низкоспинового состояний ионов Co^{3+} в нелегированном $LaCoO_3$ и показано, что энергетическая щель между состояниями с $S=0$ и $S=1$ (низкоспиновым и высокоспиновым) составляет $\Delta=230$ К. Эти теоретические расчеты дают хорошее описание температурной зависимости магнитной восприимчивости [266]. Данные Мёсбауэровской спектроскопии в $LaCoO_3$ [267] также описываются переходами из низкоспинового в высокоспиновое состояние, причем данные переходы происходят постепенно, и соотношение между концентрацией ионов Co^{3+} в высокоспиновом состоянии и общей концентрацией ионов достигает максимального значения при $T=200$ К. Из нейтронных данных для $LaCoO_3$ [258] следует, что отношение 50:50 между низкоспиновым и высокоспиновым состоянием ионов Co^{3+} стабильно в широком температурном интервале от $T=110$ К до комнатной температуры, что подтверждается также данными магнитной восприимчивости [268].

Однако расчеты зонной структуры для $LaCoO_3$ [269] показали, что с ростом температуры в ионах Co^{3+} происходит скорее переход из низкоспинового в промежуточнospиновое состояние, а не в высокоспиновое, поскольку высокоспиновое состояние имеет более высокую энергию по

сравнению с промежуточнospиновым даже при температурах $T \approx 600$ К. Особенностью иона Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии с конфигурацией $t_{2g}^5 e_g^1$ является то, что он является ян-теллеровским ионом. В случае равных спинов орбитально-упорядоченное (неметаллическое) состояние более выгодно, чем состояние без орбитального порядка [269]. В этом случае неметаллическое поведение LaCoO_3 в области $90 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ может быть описано просто в предположении, что ионы Co^{3+} находятся в орбитально-упорядоченном состоянии. Постепенный переход к металлическому поведению, наблюдаемый экспериментально в нелегированных кобальтитах при $T > 550$ К, связан с разрушением орбитального упорядочения [269]. Присутствие ян-теллеровских ионов Co^{3+} в кобальтитах подтверждается экспериментальными результатами, такими как аномальное расщепление фононных мод в LaCoO_3 [270] и гигантская аномальная магнитострикция в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [271]. Измерение магнитного кругового дихроизма так же указывает на существование ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии с конечным орбитальным моментом [272].

Возможно, что аномалия, обнаруженная нами в температурной зависимости пропускания $t(T)$ (рисунок 6.8), появляется из-за того, что орбитально-упорядоченные ионы Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии достигают максимальной концентрации при $T \approx 180\text{-}200$ К. При $T > 200$ К ионы постепенно переходят в орбитально-разупорядоченное состояние. Анализ температурной эволюции фононных мод в спектре LaCoO_3 [270] подтверждает эту гипотезу: экспериментальные данные при $T < 200$ К лучше описываются в предположении существования орбитального упорядочения.

Когда происходит переход из низкospинового в промежуточнospиновое состояние в некоторой части ионов Co^{3+} , в оптических спектрах ожидается появление двух особенностей: 1) появление новых полос поглощения, соответствующих оптическим переходам, включающим энергию состояний ионов Co в промежуточнospиновом состоянии, и 2) локализация носителей заряда, обусловленная орбитальным упорядочением и ян-теллеровскими решеточными искажениями вблизи ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии с возможным образованием ян-теллеровских поляронов. Необычная зависимость $t(T)$, измеренная вблизи края поглощения (при $E = 1.0\text{--}1.4$ эВ) (рисунок 6.8б), определяется, возможно, появлением дополнительной полосы поглощения, которая, однако, не разрешается в этой спектральной области. Эти полосы могут иметь различные температурные зависимости, включая аномальные зависимости, и их суперпозиция может приводить к запутанной зависимости $t(T)$.

Причиной аномалии на кривой $t(T)$ в области взаимодействия света с носителями заряда, т.е. при $E = 0.2$ эВ (рисунок 6.8а), может быть локализация носителей заряда, когда концентрация орбитально-упорядоченных ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии достигает максимума. Естественно предположить, что орбитально-упорядоченные ионы Co^{3+} в

промежуточнospиновом состоянии для кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15$ и 0.25 находятся в матрице, обедненной дырками, а для кобальтита с $x=0.35$ – вблизи границ областей, обогащенных дырками, при этом обогащенные дырками кластеры содержат орбитально-разупорядоченные ионы Co^{3+} . Аномалия в температурной зависимости пропускания может появляться только тогда, когда вклад этих двух механизмов (усиление металлического характера носителей заряда при переходе в ферромагнитное состояние в кластерах и локализация носителей заряда в матрице) сопоставим. Надо отметить, что этот механизм локализации носителей заряда возможен только для ян-теллеровских ионов в полупроводниковой матрице, которыми являются ионы Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии. Такого механизма для ионов Co^{3+} в высокоспиновом или низкоспиновом состоянии не существует. Иными словами, появление аномалии в температурной зависимости пропускания света в области взаимодействия света с носителями заряда является доказательством того, что в легированных кобальтитах существуют ионы Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии.

На аномалию, связанную с орбитальным упорядочением ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии, существенное влияние оказывает приложение магнитного поля. Охлаждение пленок во внешнем магнитном поле $H=8$ кЭ или охлаждение при $H=0$ с последующим измерением пропускания света в магнитном поле ($H>0$) подавляет аномалию на кривой $t(T)$, т.е. увеличивает металлический вклад носителей заряда (см. рисунок 6.8в для $x=0.35$). Наиболее сильно на аномалию влияет быстрое охлаждение пленки, которая предварительно была нагрета до $T=320$ К. При этой температуре значительная часть ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии в полупроводниковой матрице становится орбитально-разупорядоченной. При быстром охлаждении это «разупорядоченное» (и, соответственно, «более металлическое») состояние замораживается. После такой термической подготовки пленки аномалия на кривой $t(T)$ полностью исчезает и при $E=0.2$ эВ и при $E=1.0$ эВ (на рисунках не показано). Металлический вклад при этом становится более ярко выраженным (рисунок 6.8в).

Появление и изменение числа орбитально-упорядоченных ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии в диэлектрической матрице объясняет поведение температурной зависимости экваториального эффекта Керра пленок кобальтитов.

При низком уровне легирования ($x=0.15$) переход из низкоспинового в промежуточнospиновое состояние ионов Co^{3+} начинается при гелиевых температурах. Этот переход приводит к увеличению ферромагнитного вклада в кластерах, связанного, преимущественно, с двойным обменом $\text{Co}^{3+}(\text{IS}) - \text{O} - \text{Co}^{4+}$ и, как следствие, к росту эффекта Керра до температуры $T=118$ К. Однако, при дальнейшем увеличении температуры и росте

числа ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии происходит увеличение числа орбитально-упорядоченных ионов в матрице и связанного с ними антиферромагнитного вклада. В температурной области, где содержание орбитально-упорядоченных ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии максимально ($T \approx 180$ К), антиферромагнитный вклад превышает ферромагнитный, который создают кластеры. Магнитное состояние пленки с $x=0.15$ можно охарактеризовать как состояние спинового стекла.

При уровне легирования вблизи порога перколяции ($x=0.25$) имеется большое число обогащенных дырками ферромагнитных кластеров, но они разделены друг от друга, и сквозной канал металлической проводимости не образуется. Внутри кластеров происходит переход металл-изолятор вблизи $T=180$ К. Это указывает на то, что ниже 180 К ферромагнитное взаимодействие, в основном, связано с обменом через носители заряда (двойным обменом). Общее число ионов Co^{3+} меньше из-за легирования, чем в предыдущем случае, в связи с этим меньше и эффект Керра при низких температурах. Рост числа ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии с орбитальным упорядочением при повышении температуры происходит лишь в матрице и достигает максимума при ~ 180 К. Поскольку степень орбитального упорядочения уменьшается выше этой температуры, эффект Керра остается достаточно большим по величине вплоть до $T=230$ К, поскольку состояние без орбитального упорядочения имеет большой магнитный момент.

При легировании кобальтитов выше порога перколяции ($x=0.35$) ферромагнитные области соединяются и образуют непрерывный кластер во всей пленке, как с магнитной точки зрения, так и с точки зрения проводимости. По этой причине температура перехода металл-изолятор близка к $T_C=230$ К. Несмотря на еще меньшее число ионов Co^{3+} , испытывающих переход из низкоспинового в промежуточнospиновое состояние, эффект Керра в максимуме значительно больше, чем в пленке с $x=0.25$. Это связано с усилением ферромагнитного вклада из-за двойного обмена, обусловленного наличием ионов Co^{4+} . Однако в магнитном отношении пленка остается неоднородной, о чем свидетельствует температурный гистерезис эффекта Керра. Значительный гистерезис и сильная температурная зависимость эффекта Керра, аномалии на температурной зависимости пропускания и ее зависимость от термической и магнитной предыстории образца может быть связана с орбитальным упорядочением на границах кластеров, которое является источником антиферромагнитного вклада. Так же как и в пленке с $x=0.25$, ферромагнитное состояние пленки с $x=0.35$ ниже температуры, при которой эффект Керра достигает максимальных значений, становится намного слабее за счет усиления антиферромагнитного взаимодействия.

Линейный характер полевой зависимости эффекта Керра, который наблюдается для всех исследованных пленок кобальтитов при температурах ниже области максимальных значений δ

(рисунок 6.3), указывает на то, что ферромагнитное взаимодействие (двойной обмен) ослабевает, и начинает сказываться конкуренция ферромагнитного взаимодействия (в кластерах) и антиферромагнитного взаимодействия (в матрице и на границах кластеров).

6.4. Заключение к Главе 6

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 .

Сравнением оптических и транспортных свойств показано, что эволюция оптических, магнитооптических и транспортных свойств пленок кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ согласуется с представлением об электронном разделении фаз в этих материалах и определяется конкуренцией магнитных вкладов и вкладов в проводимость от кластеров и матрицы.

В пленке с $x=0.15$ существуют малые ферромагнитные кластеры, обогащенные дырками, а металлическая проводимость внутри кластеров отсутствует. При увеличении уровня легирования до $x=0.25$ внутри ферромагнитных кластеров происходит переход металл-изолятор, однако бесконечный проводящий кластер не образуется. При концентрации ионов Sr $x=0.35$ металлические ферромагнитные области увеличиваются в размерах, и происходит их перколяция.

Обнаруженная аномалия в температурных зависимостях пропускания света исследованных пленок, а так же немонотонный характер температурной зависимости экваториального эффекта Керра свидетельствуют о существовании ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии, концентрация которых максимальна при $T \approx 180$ К. Для этих ионов характерно орбитальное упорядочение, приводящее к локализации носителей заряда и антиферромагнитному взаимодействию. Наблюдаемые аномалии в температурных зависимостях пропускания света $t(T)$ и характер температурных зависимостей экваториального эффекта Керра $\chi(T)$ являются следствием конкуренции ферромагнитного обмена в кластерах, возникающего за счет двойного обмена при неизовалентном легировании, и антиферромагнитного обмена в матрице орбитально-упорядоченных ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения ИК спектроскопии для изучения электронного разделения фаз не только в манганитах, но и в других сложных оксидах на основе 3d-металлов.

Основные результаты, представленные в Главе 6, опубликованы в работах [261, 262].

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, C-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.

Список литературы

1. Wollan, E.O., Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ [Текст] / E.O.Wollan, W.C.Koeller // *Physical Review*. – 1955. – V.100, N.2. – P.545-563.
2. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films [Текст] / S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh, L.H.Chen // *Science*. – 1994. – V.264. – P.413-415.
3. Нагаев, Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные полупроводники с гигантским магнитосопротивлением [Текст] / Э.Л.Нагаев // *Успехи физических наук*. - 1996. - Т.166. N.8. - С.833-857.
4. Colossal Magnetoresistance Manganite Perovskites: Relations between Crystal Chemistry and Properties [Текст] / B.Raveau, A.Maignan, C.Martin, M.Hervieu // *Chemistry of Materials*. – 1998. – V.10. – P.2641–2652.
5. Coey, J. M. D. Mixed-valence manganites [Текст] / J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar // *Advances in Physics*. – 1999. – V.48, No.2. - P.167 – 293.
6. Dagotto, E. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation [Текст] / E.Dagotto, T.Hotta, A.Moreo // *Physics Reports*. – 2001. – V.344, N.1–3. – P.1–153.
7. Salamon, M. B. The physics of manganites: Structure and transport [Текст] / M.B.Salamon, M.Jaime // *Reviews of Modern Physics*. – 2001. – V.73. – P.583-628.
8. Дунаевский, С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования [Текст] / С.М.Дунаевский // *Физика твёрдого тела*. - 2004. - Т. 46, Вып. 2. - С.193-211.
9. Gor'kov, L. P. Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties [Текст] / L. P. Gor'kov, V. Z. Kresin // *Physics Reports*. – 2004. – V.400 – P.149–208.
10. Zener, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure [Текст] / C.Zener // *Physical Review*. – 1951. – V.81.- P.403-405.
11. de Gennes, P.-G. Effect of Double Exchange in Magnetic Crystals [Текст] / P.-G. de Gennes // *Physical Review*. – 1960. - V.118. – P.141-154.
12. Liquidlike spatial distribution of magnetic droplets revealed by neutron scattering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / M.Hennion, F.Moussa, G.Biotteau, J.Rodriguez-Carvajal, L.Pinsard, A.Revcolevschi // *Physical Review Letters*. - 1998. - V.81. N.9. - P.1957-1960.

13. Evidence of anisotropic magnetic polarons in $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$ by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites [Текст] / M.Hennion, F.Moussa, G.Biotteau, J.Rodríguez-Carvajal, L.Pinsard, A.Revcolevschi // *Physical Review B*. - 2000. - V.61. N.14. - P.9513-9522.
14. Edwards, D.M. Ferromagnetism and electron-phonon coupling in the manganites [Текст] / D.M.Edwards // *Advances in Physics*. – 2002. – V.51. – P.1259-1318.
15. Arima, T. Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides [Текст] / T.Arima, Y.Tokura, J.B.Torrance // *Physical Review B*. - 1993. - V.48. N.23. - P.17006–17009.
16. Arima, T. Optical study of electronic structure in perovskite-type RMO_3 (R=La, Y; M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [Текст] / T.Arima, Y.Tokura // *Journal of the Physical Society of Japan* - 1995. - V.64, N.7. - P.2488-2492.
17. Anomalous variation of optical spectra with spin polarization in double-exchange ferromagnet: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / Y.Okimoto, T.Katsufuji, T.Ishikawa, A.Urushibara, T.Arima, Y.Tokura // *Physical Review Letters*. - 1995. - V.75, N.1. - P.109-112.
18. Variation of electronic structure in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) as investigated by optical conductivity spectra [Текст] / Y.Okimoto, T.Katsufuji, T.Ishikawa, T.Arima, Y.Tokura // *Physical Review B*. - 1997. - V.55, N.7. - P.4206–4214.
19. Lawler, J. F. Magneto-optic Faraday effect in $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ films [Текст] / J.F.Lawler, J.G.Lunney, J.M.D.Coey // *Applied Physics Letters*. - 1994. - V.65, N.23. - P.3017-3018.
20. Suppression of charge order, disappearance of antiferromagnetism, and emergence of ferromagnetism in $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanoparticles [Текст] / S.S.Rao, S.Tripathi, D.Pandey, S.V.Bhat // *Physical Review B*. – 2006. – V.74. – P.144416.
21. Rao, S.S. Probing the existing magnetic phases in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (PCMO) nanowires and nanoparticles: magnetization and magneto-transport investigations [Текст] / S.S.Rao, S.V.Bhat // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – V.22. – P.116004.
22. Biswas, A. Magnetic and transport properties of nanocrystalline $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [Текст] / A.Biswas, I.Das // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V.102. – P.064303.
23. Factors Governing the magnetoresistance properties of the electron-doped manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Ln, Th) [Текст] / A.Mignan, C.Martin, F.Damay, B.Raveau // *Chemistry of Materials*-1998. - V.10. - P.950-954.
24. Band filling effect on polaron localization in $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y})_x\text{MnO}_3$ manganites [Текст] / G. Allodi, R. De Renzi, K. Zheng, S. Sanna, A. Sidorenko, C. Baumann, L. Righi, F. Orlandi, G. Calestani // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – V.26, N.26. – P.266004.
25. Raju, K. Correlation Between Charge, Spin and Lattice in La–Eu–Sr Manganites [Текст] / K. Raju, S. Manjunathrao, P. Venugopal Reddy // *Journal of Low Temperature Physics*. – 2012. – V.168. – P.334-349.

26. Effects of A-site disorder on magnetic, electrical and thermal properties of $\text{La}_{0.5-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.5-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ manganites [Текст] / I. Mansuri, D. Varshney, N. Kaurav, C. L. Lu, Y. K. Kuo // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – V.323, I.3–4. – P.316–323.
27. Influence of chemical pressure on the magnetism of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0-0.3$) [Текст] / A. Dogra, S. Rayaprol, P. D. Babu, G. Ravi Kumar, S. K. Gupta // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V.493. – P.L19–L24.
28. Structure, phase transitions, ^{55}Mn NMR, and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ [Текст] / A. V. Pashchenko, V. P. Pashchenko, A. G. Sil'cheva, V. K. Prokopenko, A. A. Shemyakov, Yu. F. Revenko, V. P. Komarov, S. V. Gorban // *Physics of the Solid State*. – 2011. – V.53, I.2. – P.309-315.
29. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтатах [Текст] / Н.Б.Иванова, С.Г.Овчинников, М.М.Коршунов, И.М.Еремин, Н.В.Казак // *Успехи физических наук*. – 2009. – Т.179, №8. – С.837-860.
30. Large refractive index in BiFeO_3 - BiCoO_3 epitaxial films [Текст] / H.Shima, K.Nishida, T.Yamamoto, T.Tadokoro, K.Tsutsumi, Mi.Suzuki, H.Naganuma // *Journal of Applied Physics*. – 2013 – V. 113. – P.17A914.
31. Optical properties and magnetochromism in multiferroic BiFeO_3 [Текст] / X.S.Xu, T.V.Brinzari, S.Lee, Y.H.Chu, L.W.Martin, A.Kumar, S.McGill, R.C.Rai, R.Ramesh, V.Gopalan, S.W.Cheong, J.L.Musfeldt // *Physical Review B*. – 2009. – V.79. – P.134425.
32. Influence of Co doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO_3 films deposited on quartz substrates by sol–gel method [Текст] / Lin Peng, Hongmei Deng, Jianjun Tian, Qing Ren, Cheng Peng, Zhipeng Huang, Pingxiong Yang, Junhao Chu // *Applied Surface Science*. – 2013. – V.268. – P.146-150.
33. Xu, Y. Structure and optical properties of nanocrystalline BiFeO_3 films prepared by chemical solution deposition [Текст] / Yu Xu, Mingrong Shen // *Materials Letters*. – 2008. – V.62. – P.3600-3602.
34. Linear and nonlinear optical properties of BiFeO_3 [Текст] / A.Kumar, R.C.Rai, N.J.Podraza, S.Denev, M.Ramirez, Ying-Hao Chu, L.W.Martin, J.Ihlefeld, T.Heeg, J.Schubert, D.G.Schlom, J.Orenstein, R.Ramesh, R.W.Collins, J.L.Musfeldt, V.Gopalan // *Applied Physics Letters* – 2008. – V.92. – P.121915
35. Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO_3 ceramics [Текст] / S.Kamba, D.Nuzhnyy, M.Savinov, J.Šebek, J.Petzelt, J.Prokleška, R.Haumont, J.Kreisel // *Physical Review B*. – 2007. – V.75. – P.024403.
36. Magnon sidebands and spin-charge coupling in bismuth ferrite probed by nonlinear optical spectroscopy [Текст] / M.O.Ramirez, A.Kumar, S.A.Denev, N.J.Podraza, X.S.Xu, R.C.Rai, Y.H.Chu,

J.Seidel, L.W.Martin, S.-Y.Yang, E.Saiz, J.F.Ihlefeld, S.Lee, J.Klug, S.W.Cheong, M.J.Bedzyk, O.Auciello, D.G.Schlom, R.Ramesh, J.Orenstein, J.L.Musfeldt, V.Gopalan // *Physical Review B*. – 2009. – V.79. – P. 224106.

37. Possible interplay between a two phonon mode and high energy magnetic excitations in BiFeO_3 [Текст] / М. Cazayous, A. Sacuto, D. Lebeugle, D. Colson // *The European Physical Journal B*. – 2009. – V.67. - P.209-212.

38. 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.

39. Direct evidence of phase segregation and magnetic-field-induced structural transition in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ by neutron diffraction [Текст] / C.Ritter, R.Mahendiran, M.R.Ibarra, L.Morellon, A.Maignan, B.Raveau, C.N.R.Rao // *Physical Review B*. – 2000. – V.61, N.14. – P.R9229- R9232.

40. Electronic phase separation in lanthanum manganites: evidence from ^{55}Mn NMR [Текст] / G. Allodi, R. De Renz, G. Guidi, F. Licci, M. W. Pieper // *Physical Review B*. - 1997. - V.56, No.10. - P.6036-6046.

41. Влияние легирования церием на свойства монокристаллов LaMnO_3 [Текст] / Н.Н.Лошкарева, К. Н.Михалев, И.А.Фогель, Е.В.Мостовщикова, А.В.Королев, Н.И.Солин, Ю.П.Сухоруков, С.В.Наумов, Н.В.Костромитина, А.М.Балбашов, Н.В.Лукин // *Физика металлов и металловедение*. – 2003. – Т.95, №2. – С.23-30.

42. Phase separation in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ observed by ^{55}Mn and ^{139}La NMR [Текст] / Joonghoe Dho, Pnyong Kim, and Soonchil Lee // *Physical Review B*. – 1999. – V.60, N.21. – P.14545-14548.

43. Strain-driven charge-ordered state in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [Текст] / A.Biswas, M.Rajeswari, R.C.Srivastava, T.Venkatesan, R.L.Greene, Q.Lu, A.L.de Lozanne, A.J.Millis // *Physical Review B*. - 2001. - V.63. - P.184424

44. Direct observation of percolation in manganites thin film [Текст] / L.Zhang, C.Israel, A.Biswas, R.L.Greene, A.de Lozanne /. *Science*. - 2002. - V.298. - P.805-807.

45. Optical imaging of multiphase coexistence in $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Текст] / P. W.Kolb, D.B.Romero, H.D.Drew, Y.Moritomo, A.B.Souchkov, S.B.Ogale // *Physical Review B*. – 2004. – V.70 – P.224415.

46. <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

47. Уханов, Ю.И. Оптические свойства полупроводников / Ю.И.Уханов. - М.: Наука. 1977. - 368 с.

48. Модернизация спектрометра ИКС-21 [Текст] / В.Г.Показаньев, Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков, А.И.Трофимов // Приборы и техника эксперимента. - 1986. - №5. - С.205-211.
49. Сухоруков Ю.П. Оптическая спектроскопия сильнокоррелированных соединений: монооксид меди и манганиты лантана: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.11 / Сухоруков Юрий Петрович. - Екатеринбург, 2006. - 291 с.
50. Александров, А.Н. О выборе нормали и методиках градуировки призмных ИК спектрометров [Текст] / А.Н.Александров, И.Ф.Никитин // Успехи физических наук. - 1956. - Т.56. N1. - С.3-11.
51. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / P.Schiffer, A.P.Ramirez, W.Bao, S.-W.Cheong // Physical Review Letters. – 1995. – V.75. – P.3336-3339.
52. Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$) [Текст] / J.Hemberger, A.Krimmel, T.Kurz, H.-A.Krug von Nidda, V.Yu.Ivanov, A.A.Mukhin, A.M.Balbashov, A.Loidl // Physical Review B. – 2002. – V.66. – P.094410.
53. Matsumoto, G. Study of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$. I. Magnetic structure of LaMnO_3 [Текст] / G.Matsumoto // Journal of the Physical Society of Japan. - 1970. - V.29, No.3. - P.606-611.
54. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / A.Urushibara, Y.Moritomo, T.Arima, A.Asamitsu, G.Kido, Y.Tokura // Physical Review B. - 1995. - V.51, N.20. - P.14103-14109.
55. Satpathy, S. Density-functional studies of the electronic structure of the perovskite oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / S.Satpathy, Z.S.Popovic, F.R.Vukajlovic // Journal of Applied Physics. - 1996. - V.79, N.8. - P.4555–4557.
56. Gong, S. Electronic energy gaps and optical properties of LaMnO_3 [Текст] / S.Gong, B-G.Liu // Physics Letters A. – 2011. – V.375. – P.1477–1480.
57. Picket, W.E. Electronic structure and half-metallic transport in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system [Текст] / W.E.Picket, D.J.Singh // Physical Review B. - 1996. - V.53, N3. - P.1146-1160.
58. Solovyev, I. t_{2g} versus all 3d localization in LaMO_3 perovskites ($M=\text{Ti}-\text{Cu}$): First-principles study [Текст] / I.Solovyev, N.Hamada, K.Terakura // Physical Review B. – 1996. – V.53. – P.7158-7170.
59. Hashimoto, T. Jahn-Teller distortion and magnetic structure in LaMnO_3 : A first-principles theoretical study with full structure optimizations [Текст] / T.Hashimoto, S.Ishibashi, K.Terakura // Physical Review B. - 2010. – V.82. – P.045124.
60. Ground-state and excited-state properties of LaMnO_3 from full-potential calculation [Текст] / P.Ravindran, A.Kjekshus, H.Fjellvag, A.Delin, O.Eriksson // Physical Review B. – 2002. – V.65. – P.064445

61. Electronic structure of antiferromagnetic LaMnO_3 and the effects of charge polarization [Текст] / Y.Nohara, A.Yamasaki, S.Kobayashi, T.Fujiwara // *Physical Review B*. – 2006. – V.74. – P.064417.
62. Yung, J.H. Determination of the LaMnO_3 band structure based on optical studies of LaCaMnO_3 [Текст] / J.H.Yung, K.H.Kim, H.J.Lee // *Journal of the Korean physical society*. - 1997. - V.31. N.4. - P.L549-L545.
63. Determination of electronic band structures of CaMnO_3 and LaMnO_3 using optical-conductivity analyses [Текст] / J.H.Jung, K.H.Kim, D.J.Eom, T.W.Noh, E.J.Choi, Yu Jaejun, Y.S.Kwon, Y.Chung // *Physical Review B*. - 1997. - V.55, N.23. - P.15489–15493.
64. Infrared-active phonons of LaMnO_3 and CaMnO_3 [Текст] / I.Fedorov, J.Lorenzana, P.Dore, G.De Marzi, P.Maselli, P.Calvani, S.-W.Cheong, S.Koval, R.Migoni // *Physical Review B*. - 1999. - V.60, N.17. - P.11875-11878.
65. Comparative study of optical phonons in the rhombohedrally distorted perovskites LaAlO_3 and LaMnO_3 [Текст] / M.V.Abrashev, A.P.Litvinchuk, M.N.Iliev, R.L.Meng, V.N.Popov, V.G.Ivanov, R.A.Chakalov, C.Thomsen // *Physical Review B*. - 1999. - V.59, N.6. - P.4146-4153.
66. Anisotropic optical spectra in a detwinned LaMnO_3 crystal [Текст] / K.Tobe, T.Kimura, Y.Okimoto, Y.Tokura // *Physical Review B*. – 2001. - V.64. – P.184421.
67. Effects of oxygen-reducing atmosphere annealing on LaMnO_3 epitaxial thin films [Текст] / W.S.Choi, Z.Marton, S.Y.Jang, S.J.Moon, B.C.Jeon, J.H.Shin, S.S.A.Seo, T.W.Noh, K.Myung-Whun, H.N.Lee, Y.S.Lee. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – V.42. – P.165401.
68. Influence of La and Mn vacancies on the electronic and magnetic properties of LaMnO_3 thin films grown by pulsed laser deposition [Текст] / I.Marozau, P.T.Das, M.Dobeli, J.G.Storey, M.A.Uribe-Laverde, S.Das, C.Wang, M.Rossle, C.Bernhard. // *Physical Review B*. – 2014. – V.89. – P.174422.
69. Spin-controlled mott-hubbard bands in LaMnO_3 probed by optical ellipsometry [Текст] / N.N.Kovaleva, A.V.Boris, C.Bernhard, A.Kulakov, A.Pimenov, A.M.Balbashov, G.Khaliullin, B.Keimer // *Physical Review Letters*. – 2004. – V.93. – P.147204.
70. Low-energy Mott-Hubbard excitations in LaMnO_3 probed by optical ellipsometry [Текст] / N.N.Kovaleva, A.M.Oleś, A.M.Balbashov, A.Maljuk, D.N.Argyriou, G.Khaliullin, B.Keimer // *Physical Review B*. - 2010. – V.81. – P.235130.
71. Optical investigation of LaMnO_3 thin films: a study of the 2-eV band [Текст] / F.Nucara, M.Granozio, M.Radovic, F.M.Vitucci, P.Maselli, R.Fittipald, A.Vecchione, P.Calvanii // *European Physical Journal B*. – 2011. – V.79. – P.435–441.
72. Origin of the 2 eV peak in optical absorption spectra of LaMnO_3 : an explanation based on the orbitally degenerate Hubbard model [Текст] / M.W.Kim, P.Murugavel, S.Parashar, J.S.Lee, T.W.Noh // *New Journal of Physics*. – 2004. – V.6. – P.156.

73. Temperature dependence of low-lying electronic excitations of LaMnO_3 [Текст] / M.A.Quijada, J.R.Simpson, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn, H.D.Drew, Y.M.Mukovskii, S.G.Karabashev // *Physical Review B*. – 2001. – V.64. – P.224426.

74. Magneto-optical Kerr effects in perovskite-type transition-metal oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [Текст] / S.Yamaguchi, Y.Okimoto, K.Ishibashi, Y.Tokura // *Physical Review B*. - 1998. - V.58, N.11. - P.6862–6870.

75. Optical reflectivity spectra measured on cleaved surfaces of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: Evidence against extremely small Drude weight [Текст] / K.Takenaka, K.Iida, Y.Sawaki, S.Sugai, Y.Moritomo, A.Nakamura // *Journal of the Physical Society of Japan*- 1999. - V.68, N.3. - P.1828-1831.

76. 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, вып.2. - С.412-418.

77. Charge segregation in manganites with electron doping? [Текст] / N.N.Loshkareva, T.I.Arbusova, I.B.Smolyak, N.I.Solin, S.V.Naumov, Yu.P.Sukhorukov, E.V.Mostovshchikova, N.A.Viglin, A.V.Korolyov, A.M.Balbashov, M.Hennion, F.Moussa, G.Papavassiliou // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – V.242-245P2. – P.704-706.

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

79. Moskvin, A. S. Cluster Theory of Charge-Transfer Excitations in Strongly Correlated Oxides [Текст] / A. S. Moskvin // *Optics and Spectroscopy*. – 2011. - Vol.111, No.3. – P.403–410.

80. Особенности электронной и зонной структуры оксида меди CuO . Зародыши фазы полярных конфигураций и оптическое поглощение в среднем ИК диапазоне [Текст] / А. С. Москвин, Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, М. А. Сидоров, А. А. Самохвалов // *ЖЭТФ*. – 1994. – Т.105, вып.4. – С.967-993.

81. Moskvin, A. S. One-center charge transfer transitions in manganite [Текст] / A. S. Moskvin // *Physical Review B*. – 2002. - V.65. – P.205113.

82. Moskvin, A.S. Disproportionation and electronic phase separation in parent manganite LaMnO_3 [Текст] / A.S.Moskvin // *Physical Review B*. – 2009. – V.79, N.11. – P. 115102.

83. Photoinduced infrared absorption in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn})_{1-\delta}\text{O}_3$: Changes of the small polaron binding energy with doping [Текст] / T.Mertelj, D.Kuscer, M.Kosec, D.Mihailovic // *Physical Review B*. – 2000. – V.61. – P. 15102-15107.

84. Optical investigations of $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ [Текст] / J.H.Jung, K.H.Kim, H.J.Lee, J.S.Ahn, N.J.Hur, T.W.Noh, M.S.Kim, J.-G.Park // *Physical Review B*. - 1999. - V.59, N.5. - P.3793-3797.
85. The phase diagram and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$ [Текст] / M.Paraskevopoulos, F.Mayr, C.Hartinger, A.Pimenov, J.Hemberger, P.Lunkenheimer, A.Loidl, A.A.Mukhin, V.Yu.Ivanov, A.M.Balbashov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – V.211. – P.118-127.
86. Infrared study of SmMnO_3 crystal field excitations [Текст] / V.Nekvasil, S.Jandl, A.A.Mukhin, V.Yu.Ivanov, A.M.Balbashov // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V.105. – P.07E113
87. 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.
88. Mid-infrared (3.5–5.5 μm) spectroscopic properties of Pr^{3+} -doped Ge–Ga–Sb–Se glasses and optical fibers [Текст] / Bong Je Park, Hong Seok Seo, Joon Tae Ahn, Yong Gyu Choi, Duk Young Jeon, Woon Jin Chung // *Journal of Luminescence*. – 2008. – V.128. – P.1617–1622.
89. Optical spectroscopy of Sm^{3+} ions in phosphate and fluorophosphate glasses [Текст] / V.Venkatramu, P.Babu, C.K.Jayasankar, Th.Troster, W.Sievers, G.Wortmann // *Optical Materials*.- 2007. – V.29. – P.1429–1439.
90. Cheong, S.-W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity [Текст] / S.-W.Cheong, M.Mostovoy // *Nature Materials*. – 2007. – V.6. – P.13 – 20.
91. Crystal field effect in YbMnO_3 [Текст] / M.Diviš, J.Hölsä, M.Lastusaari, A.P.Litvinchuk, V.Nekvasil // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V.451. – P.662-665.
92. Лошкарёва, Н.Н. Оптические 4f-4f-переходы в мультиферроике HoMnO_3 [Текст] / Н.Н.Лошкарёва, А.С.Москвин, А.М.Балбашов // *Физика твёрдого тела*. – 2009. - Т.51, вып. 5. – С.882-884.
93. Ellipsometric studies of ErMnO_3 single crystals [Текст] / G.-J.Babonas, J.-C.Grivel, A.Reza, R.Girkantaite // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2007. – V.47, No.3. – P.309-314.
94. Смоленский, Г.А. Сегнетомагнетики [Текст] / Г.А.Смоленский, И.Е.Чупис // *Успехи физических наук*. – 1982. – Т.137. – С.415-448.
95. Exchange Interaction Effects on the Optical Properties of LuMnO_3 [Текст] / A.B.Souchkov, J.R.Simpson, M.Quijada, H.Ishibashi, N.Hur, J.S.Ahn, S.-W.Cheong // *Physical Review Letters*. – 2003. - V.91, N.2, - P. 027203.
96. Polman, A. Erbium implanted thin film photonic materials [Текст] / A.Polman // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – V.82, I.1. – P.1-39

97. Determination of the Magnetic Symmetry of Hexagonal Manganites by Second Harmonic Generation [Текст] / M.Fiebig, D.Frohlich, K.Kohn, St.Leute, Th.Lottermoser, V.V.Pavlov, R.V.Pisarev // *Physical Review Letters*. – 2000. – V.84. – P.5620-5623.
98. Wood, D.L. Effect of Impurities on the Optical Properties of Yttrium Iron Garnet [Текст] / D.L.Wood, J.P.Remeika // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – V.38. – P.1038-1045.
99. Optical transitions of Ho^{3+} in YAG [Текст] / M.Malinowski, Z.Frukacz, M.Szuflinska, A.Wnuk, M.Kaczkanl // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – V.300-301. – P.389-394.
100. Johnson, L.F. Coherent emission from Ho^{3+} ions in yttrium iron garnet [Текст] / L.F.Johnson, J.P.Remeika, J.F.Dillon // *Physics Letters*. – 1966. – V.21. – P.37-39.
101. Кринчик, Г.С. Магнитооптические свойства ферритов гранатов в инфракрасном диапазоне [Текст] / Г.С.Кринчик, М.В.Четкин // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1961. – V.40. - P.729-733.
102. Kovacs, L. Antiferromagnetic ordering in RMnO_3 rare-earth manganites observed by optical spectroscopy [Текст] / K.Lengyel, M.Gospodinov // *Materials Research Bulletin*. – 2011. – V.46. – P.2567-2569.
103. Зарядовая сегрегация и неоднородное магнитное состояние при донорном и акцепторном легировании LaMnO_3 [Текст] / Н.Н.Лошкарева, А.В.Королев, Т.И.Арбузова, Н.И.Солин, Н.А.Виглин, И.Б.Смоляк, Н.Г.Бebenin, Ю.П.Сухоруков, С.В.Наумов, Н.В.Костромитина, А.М.Балбашов // *Физика твёрдого тела*. – 2002. - Т.44, вып.10. – С.1827-1835.
104. 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, вып.1. -С.89-92.
105. 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.
106. Мостовщикова Е.В. Оптическая спектроскопия неоднородных состояний в манганитах с колоссальным магнетосопротивлением: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Мостовщикова Елена Викторовна. – Екатеринбург, 2003. - 165 с.
107. 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, вып.2. - С.440-449.
108. 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.

109. Номерованная, Л.В. Эволюция оптических свойств монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / Л.В.Номерованная, А.А.Махнев, А.Ю.Румянцев // Физика твёрдого тела. - 1999. - Т.41, N.8. - С.1445-1449.
110. Номерованная, Л.В. Оптическая проводимость монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: сравнение с теоретическими зонными расчетами [Текст] / Л.В.Номерованная, А.А.Махнев, А.Ю.Румянцев // Физика металлов и металловедение. - 2000. - Т.89, N.3. - С.51-55.
111. Magneto-optical imaging of the magnetization process in colossal magnetoresistive lanthanum manganite [Текст] / A. Polyanskii, X. L. Wang, Q. W. Yao, S. X. Dou, Z. W. Lin, J. G. Zhu // Journal of Applied Physics. – 2006. – V.99 – P.08A704.
112. Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure [Текст] / Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura // Nature. – 1996. – V.380. – P.141-144.
113. Polarons and confinement of electronic motion to two dimensions in a layered manganite [Текст] / H. M. Ronnow, Ch. Renner, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura // Nature. – 2006. - V.440. – P. 1025-1028.
114. Antiferromagnetic Short Range Order in a Two-Dimensional Manganite Exhibiting Giant Magnetoresistance [Текст] / T.G.Perring, G.Aeppli, Y.Moritomo, Y.Tokura // Physical Review Letters. – 1997. – V.78. – P.3197-3200.
115. Magnetic correlations in the bilayer manganite $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [Текст] / S.Rosenkranz, R.Osborn, J.F.Mitchell, L.Vasiliu-Doloc, J.W.Lynn, S.K.Sinha, D.N.Argyriou // Journal of Applied Physics. – 1998. – V.83. – P.7348-7350.
116. 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. – P.933–937.
117. Resistivity and $1/f$ noise in nonmetallic phase-separated manganites [Текст] / A. L. Rakhmanov, K. I. Kugel, Ya. M. Blanter, M. Yu. Kagan // Physical Review B. - 2001. – V.63. – P.174424.
118. Нагаев, Э.Л. Магнитные квазимолекулы в ферромагнитных полупроводниках [Текст] / Э.Л.Нагаев // Физика твёрдого тела. - 1969. - Т.11, № 12. - С.3438-3447.
119. Emin, D. Optical properties of large and small polarons and bipolarons [Текст] / D.Emin // Physical Review B. – 1993. – V.48. – P.13691-13702.
120. Alexandrov, A.S. Massive spectral weight transfer and colossal magneto-optical effect in doped manganites [Текст] / A.S.Alexandrov, A.M.Bratkovsky // Journal of Applied Physics. – 2000. – V.87.- P.5016-5018.

121. Strong influence of the Mn^{3+} content on the binding energy of the lattice polarons in manganese perovskites [Текст] / J.M.De Teresa, K.Dorr, K.H.Muller, L.Schultz, R.I.Chakalova // Physical Review B. – 1998. – V.58. – P.R5928-R5931.
122. Mechanisms of hopping conductivity in weakly doped $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ [Текст] / R.Laiho, K.G.Lisunov, E.Lähderanta, M.A.Shakhov, V.N.Stamov, V.S.Zakhvalinskii, V.L.Kozhevnikov, I.A.Leonidov, E.B.Mitberg, M.V.Patrakeev // Journal of Physics: Condensed Matter. -2005. – V.17. - P.3429-3444.
123. Investigation of activated transport in hole doped rare earth manganites in the high temperature paramagnetic regime [Текст] / H.Jain, A.K.Raychaudhuri, Ya.M.Mukovskii, D.Shulyatev // Solid State Communications. – 2006. – V.138. – P.318-323.
124. Transport mechanisms in doped $LaMnO_3$: Evidence for polaron formation [Текст] / T.T.M.Palstra, A.Ramires, S.-W.Cheong, B.Zegarskii, P.Shiffer, J.Zaanen // Physical Review B. – 1997. – V.56. – P.5104-5107.
125. Mandal, P. Transport, magnetic, and structural properties of $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M=Ba, Sr, Ca$) for $0 < x < 0.20$ [Текст] / P.Mandal, B.Ghosh // Physical Review B. – 2003. – V.68. – P.014422.
126. Zvyagin, I.P. The Hopping Thermopower [Текст] / I.P.Zvyagin // Hopping Transport in Solids, M.Pollak, B.Shkovskii (Eds.). Modern Problems in Condensed Matter Sciences. – V.28. – 1991. – P.143-174.
127. Reik, H.G. Optical properties of small polarons in the infrared [Текст] / H.G.Reik // Solid State Communications. – 1963. – V.1. – P.67-71.
128. Emin, D. Phonon-assisted transition rates I. Optical-phonon-assisted hopping in solids [Текст] / D.Emin // Advances in Physics. – 1975. – V.24. – P.305-348.
129. The phase diagram and optical properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for $x \leq 0.2$ [Текст] / M.Paraskevopoulos, F.Mayr, C.Hartinger, A.Pimenov, J.Hemberger, P.Lunkenheimer, A.Loidl, A.A.Mukhin, V.Yu.Ivanov, A.M.Balbashov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – V.211. – P.118-127.
130. Midgap states of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$: Doping-dependent optical-conductivity studies [Текст] / J.H.Jung, K.H.Kim, T.W.Noh, E.J.Choi, J.Yu // Physical Review B. - 1998. - V.57, N.18. - P.R11043–R11046.
131. Магнитные поляроны, кластеры и их влияние на электрические свойства слаболегированных манганитов лантана [Текст] / Н.И.Солин, В.В.Машкауцан, А.В.Королев, Н.Н.Лошкарева, L.N.Pinsard // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики.- 2003. – Т.77, вып.5. – С.275-280.

132. Electronic transport in ferromagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ single-crystal manganites [Текст] / N.G.Bebenin, R.I.Zainullina, V.V.Mashkautsan, V.V.Ustinov, Ya.M.Mukovskii // *Physical Review B*. – 2004. – V.69. – P.104434.
133. Kinetic properties of an $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ single crystal [Текст] / N.G.Bebenin, R.I.Zainullina, N.S.Chusheva, V.V.Ustinov, Ya.M.Mukovskii // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V.17. – P.5433-5440.
134. 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.
135. 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.096003.
136. 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.
137. Самохвалов, А.А. Оптические свойства в связи с механизмом проводимости ферритов [Текст] / А.А.Самохвалов, Н.М.Тутиков, Г.П.Скорняков // *Физика твердого тела*. – 1986. – Т.10, в.9. – С.2760-2764.
138. The small polaron problem and optical effects in barium titanate [Текст] / P.Gerthsen, R.Groth, K.H.Hardtl, D.Heese, H.G.Reik // *Solid State Communications*. – 1965. – V.3. – P.165-168.
139. Фирсов, Ю.А. Поляроны / Ю.А.Фирсов. - М.: Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1975. - 423 с.
140. Alexandrov, A.S. The essential interactions in oxides and spectral weight transfer in doped manganites [Текст] / A.S.Alexandrov, A.M.Bratkovsky // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – V.11. – P.L531-L539.
141. Носители заряда в спектрах оптической проводимости манганитов лантана [Текст] / Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков, В.Е.Архипов, С.В.Окатов, С.В.Наумов, И.Б.Смоляк, Я.М.Муковский, А.В.Шматок // *Физика твёрдого тела*. - 1999. - Т.41, N.3. - С.475-482.
142. Red shift of absorption edge and nonmetal-metal transition in single crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) [Текст] / N.N.Loshkareva, Yu.P.Sukhorukov, B.A.Gizhevskii, A.A.Samokhvalov, V.E.Arkipov, V.E.Naish, S.G.Karabashev, Ya.M.Mukovskii // *Physica Status Solidi(a)*. - 1997. - V.164. - P.863-867.
143. Giant change in infrared light transmission in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ film near the Curie temperature [Текст] / Yu.P.Sukhorukov, E.A.Gan'shina, B.I.Belevtsev, N.N.Loshkareva,

A.N.Vinogradov, K.D.D.Rathnayaka, A.Parasiris, D.G.Naagle // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V.91, N.7. – P.4403-4408.

144. Модулятор ИК-излучения на эффекте магнитопротекания в манганите лантана, работающий вблизи комнатной температуры [Текст] / Ю.П.Сухоруков, Н.Н.Лошкарева, А.В.Телегин, Е.В.Мостовщикова, В.Л.Кузнецов, А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, Е.А.Ганьшина, А.Н.Виноградов // *Письма в журнал технической физики*. – 2003. – Т.29, вып.21. – С.55-61.

145. Изотоп-эффект и разделение фаз в пленках $(La_{0.5}Pr_{0.5})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [Текст] / Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков, Е.А.Ганьшина, Е.В.Мостовщикова, Р.Ю.Кумаритова, А.С.Москвин, Ю.Д.Панов, О.Ю.Горбенко, А.Р.Кауль // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2001. – Т.119, вып.3. – С.533-545.

146. Влияние изовалентного легирования пленок манганитов $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) на оптические, магнитооптические и транспортные свойства вблизи перехода металл—изолятор [Текст] / Ю.П.Сухоруков, Н.Н.Лошкарева, Е.А.Ганьшина, А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, Е.В.Мостовщикова, А.В.Телегин, А.Н.Виноградов, И.К.Родин // *Физика твёрдого тела*. – 2004. – Т.46, вып.7. – С.1203-1213.

147. Электронная структура и разделение фаз в пленках La_xMnO_3 ($0.83 \leq x \leq 1.10$): оптические и магнитооптические данные [Текст] / Ю.П.Сухоруков, Н.Н.Лошкарева, Е.А.Ганьшина, Е.В.Мостовщикова, И.К.Родин, А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, А.А.Босак, А.С.Москвин, Е.В.Зенков // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2003. – Т.123, №1. – С.293-304.

148. Эффект гигантского магнитопротекания в пленках $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}MnO_3$ [Текст] / Ю.П.Сухоруков, Н.Н.Лошкарева, Е.А.Ганьшина, А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, Е.В.Мостовщикова, А.В.Телегин, А.Н.Виноградов, И.К.Родин // *Перспективные материалы*. – 2003. – №5. – С.43-49.

149. Phase separation and electronic structure in La_xMnO_3 ($0.83 \leq x \leq 1.10$) films [Текст] / Yu.P.Sukhorukov, N.N.Loshkareva, E.V.Mostovshchikova, A.S.Moskvin, E.V.Zenkov, E.A.Gan'shina, I.K.Rodin, A.R.Kaul, O.Yu.Gorbenko, A.A.Bosak // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – V.258-259. – P.274-276.

150. ИК магнитопротекание и магнетосопротивление пленок манганита $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$ -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.

151. Origin of an enhanced colossal magnetoresistance effect in epitaxial $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$ thin films [Текст] / V.G.Prokhorov, G.G.Kaminsky, J.M.Kim, T.W.Eom, J.S.Park, Y.P.Lee, V.L.Svetchnikov, G.G.Levtchenko, Yu.M.Nikolaenko, V.A.Khokhlov // *Low Temperature Physics*. – 2011. – V.37. – P.305-308.

152. Antiferromagnetic metallic state in the heavily doped region of perovskite manganites [Текст] / Y.Moritomo, T.Akimoto, A.Nakamura, K.Ohoyama, M.Ohashi // *Physical Review B*. -1998. - V.58. - P.5544-5549.

153. Пат. **88165 Российская Федерация**. Модулятор инфракрасного излучения [Текст] / Сухоруков Ю.П., Телегин А.В., Лошкарева Н.Н., Кауль А.Р., Ганьшина Е.А. ; заявитель и патентообладатель Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, государственное учреждение - № 2009122112/22; заявл. 09.06.2009; опубликовано: 27.10.2009, Бюл. № 30 – 2 с. : ил.

154. ИК-спектроскопия неоднородного электронного состояния манганитов лантана [Текст] / Н.Н.Лошкарёва, Ю.П.Сухоруков, Е.В.Мостовщикова, Е.А.Ганьшина // *Известия Российской Академии наук. Серия физическая*. – 2007. - Т.71, №.11. – С.1617-1620.

155. Влияние термообработки на электрические и оптические характеристики $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ пленок [Текст] / В.А.Хохлов, А.Ю.Прохоров, А.В.Пашенко, Ю.В.Медведев, Ю.М.Николаенко, А.Б.Мухин, Г.В.Букин, Н.И.Солин, Н.Н.Лошкарева, Е.В.Мостовщикова. // *Физика и техника высоких давлений*. - 2011. – Т.21, N.3. - С.63-71.

156. A first-order phase transition induced by a magnetic field [Текст] / H.Kuwahara, Y.Tomioka, A.Asamitsu, Y.Moritomo, Y.Tokura // *Science*. – 1995. – V.270. – P.961-963.

157. Collapse of a charge-ordered state under a magnetic field in $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Текст] / Y.Tomioka, A.Asamitsu, Y.Moritomo, H.Kuwahara, Y.Tokura // *Physical Review Letters*. – 1995. – V.74. – P.5108-5111.

158. Mid-infrared optical conductivity spectra of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$: orbital pattern dependent polaron hopping [Текст] / M.W.Kim, J.H.Jung, K.H.Kim, H.J.Lee, T.W.Noh, Y.Moritomo // *Physica C*. - 2001. - V.364. - P. 652-655.

159. Charge ordering in the rare earth manganates: the experimental situation [Текст] / C.N.R.Rao, A.Arulraj, A.K.Cheetham, B.Raveau // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2000. – V.12 – P.R83-R106.

160. Magnetization studies of phase separation in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [Текст] / R.S.Freitas, L.Ghivelder, P.Levy, F.Parisi // *Physical Review B*, - 2002. – V.65. – P.104403.

161. Microscopic electronic phase separation and metal-insulator transition in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [Текст] / N.Fukumoto, S.Mori, N.Yamamoto, Y.Moritomo, T.Katsufuji, C.H.Chen, S-W.Cheong // *Physical Review B*. – 1999. – V.60, I.18. – P.12963-12967.

162. Electronic states of charge-ordering $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ probed by photoemission [Текст] / A.Sekiyama, S.Suga., M.Fujikawa, S.Imada, T.Iwasaki // *Physical Review B*. - 1999. – V.59, I.23. - P.528-531.

163. Structure instability of the charge ordered compound $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ under a magnetic field [Текст] / R.Mahendiran, M.R.Ibarra, A.Maignan, F.Millange, A.Arulraj, R.Mahesh, B.Raveau, C.N.R.Rao // *Physical Review Letters*. - 1998. - V.82, N10. - P. 2191-2193.
164. Ordering of polarons in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [Текст] / A. Levstik, C. Filipic, V. Bobnar, S. Drnovsek, J. Holc, Z. Trontelj, Z. Jaglicic // *Solid State Communications*. - 2010. - V.150. - P.1249-1252.
165. Karmakar, A. Tuning A-site ionic size in $\text{R}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (R= Pr, Nd and Sm): robust modulation in dc and ac transport behavior [Текст] / A Karmakar, S. Majumdar, S. Giri // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2011. - V.23. - P.495902.
166. Magnetic-field-dependent optical studies of a layered antiferromagnet $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Текст] / J.H.Jung, H.J.Lee, T.W.Noh, Y.Moritomo, Y.J.Wang, X.Wei // *Physical Review B*. - 2000. - V.62, N.13. - P.8634-8637.
167. Tobe, K. Anisotropic optical spectra of doped manganites with pseudocubic perovskite structure [Текст] / K.Tobe, T.Kimura, Y.Tokura // *Physical Review B*. - 2004. - Vol.69. - P.14407.
168. Melting of charge/orbital ordered states in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$: temperature and magnetic-field-dependent optical studies [Текст] / J.H.Jung, H.J.Lee, T.W.Noh, Y.Moritomo, Y.J.Wahg, X.Wei // *Physical Review B*. - 2000. - V.62. N1. - P. 481-487.
169. Spin-orbital dependent polaron absorption in manganites [Текст] / M.W.Kim, J.H.Jung, K.H.Kim, H.J.Lee, Yu JaeJun, T.W.Noh, Y.Moritomo // *Physical Review Letters*. - 2002. - V.89. N1. - P.016403.
170. Effect of substrate strain on lattice structure, electrical resistivity, and optical conductivity of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films grown on SrTiO_3 [Текст] / S.Y.Jang, N.Nakagawa, S.J.Moon, T.Susaki, K.W.Kim, Y.S.Lee, H.Y.Hwahg, K.Myung-Whun // *Solid State Communications*. - 2009. - N.149. - P.1760-1764.
171. Влияние вакансий кислорода на магнитное состояние $\text{La}_{0.50}\text{D}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$ (D = Ca, Sr) манганитов [Текст] / Троянчук И.О., Труханов С.В., Шаповалова Е.Ф., Хомченко В.А., Тovar М., Szymczak Н. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. - 2003. - N.123, вып.3. - С.1200-1211.
172. Tokura, Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites [Текст] / Y.Tokura // *Reports on Progress in Physics*. - 2006. - V.69. - P.797-851.
173. Pressure-temperature phase diagram of charge ordering in $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ [Текст] / P.Maselli, D.Nicoletti, A.Nucara, F.M.Vitucci, A.Irizawa, K.Shoji, T.Nanbaand P.Calvani // *European Physical Letters*. - 2010. - V.92. - P.47001.

174. Strain-induced local distortions and orbital ordering in $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite films [Текст] / Q.Qian, T.A.Tyson, C.-C.Kao, W.Prellier, J.Bai, A.Biswas, R.L.Greene // *Physical Review B*. - 2001. - V. 63. - P. 224424.
175. Giri, S.K. Suppression of charge and antiferromagnetic ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanoparticles [Текст] / S.K.Giri, T.K.Nath // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. - 2011. - V.11. - P.4806-4814.
176. Colossal magnetoresistance in the antiferromagnetic $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ system [Текст] / G.Q.Gong, C.L.Canedy, Gang Xiao, J.Z.Sun, A.Gupta, W.J.Gallagher // *Journal of Applied Physics*. - 1996. - V.79. - P.4538-4540.
177. 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.Elohina // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2013. - V.341. - P.49-55.
178. Staircase-like metamagnetic transitions in phase-separated manganites: Influence of thermal and mechanical treatments [Текст] / V.Hardy, C.Yaicle, S.Hébert, A.Maignan, C.Martin, M.Hervieu, B.Raveau // *Journal of Applied Physics*. - 2003. - V.94. - P.5316-5320.
179. Effects of grain size and grain boundaries on the transport and magnetic properties of charge-ordered $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ material [Текст] / S.Soltanian, X.L.Wang, H.K.Liu, S.X.Dou // *Superconductor Science and Technology*. - 2002. - V.15. - P.423-426.
180. Martensitic accommodation strain and the metal-insulator transition in manganites [Текст] / V.Podzorov, B.G.Kim, V.Kiryukhin, M.E.Gershenson, S.-W.Cheong // *Physical Review B*. - 2001. - V.64. - P.140406(R).
181. Van Vleck, J.H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (International Series of Monographs on Physics) / J.H.Van Vleck; Oxford University Press, 1932. - 396 p.
182. Magnetic field dependence of the resistance and magnetization of the giant magnetoresistive $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ polycrystalline sample [Текст] / A.Maignan, C.Simon, C.Caignaert, B.Raveau // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 1996. - V.152. - P.L5-L9.
183. Magnetic properties and magnetic states in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ [Текст] / A.V.Korolyov, V.Y.Arhipov, V.S.Gaviko, Ya.Mukovskii, A.A.Arsenov, T.P.Lapina, S.D.Bader, J.S.Jiang, V.I.Nizhankovskii // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2000. - V.213. - P.63-74.
184. Terahertz-infrared spectroscopy of overdoped manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / L.S.Kadyrov, E.S.Zhukova, V.I.Torgashev, B.P.Gorshunov, A.S.Prokhorov, E.A.Motovilova, F.Fischgrabe, V.Moshnyaga, T.Zhang, R.Kremer, U.Pracht, S.Zapf, J.Pokorný, G.Untereiner, S.Kamba, M.Dressel // *Physica B*. - 2015. - V.460. - P.199-201.

185. 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.043503.
186. Optical and magnetooptical spectroscopy of manganites [Текст] / E.A.Gan'shina, N.N.Loshkareva, Yu.P.Sukhorukov, E.V.Mostovshchikova, A.N.Vinogradov, L.V.Nomerovannaya // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V.300. – P.62-66.
187. Магниторефрактивный эффект в манганитах с колоссальным магнитосопротивлением в видимой области спектра [Текст] / Ю.П.Сухоруков, А.В.Телегин, А.Б.Грановский, Е.А.Ганьшина, А.Zhukov, J.Gonzales, G.Horrantz, J.M.Caicedo, А.Н.Юрасов, В.Д.Бессонов, А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, И.Е.Корсаков // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – Т.141, вып.1. – С.160-168.
188. Optical Reflectivity Spectra Measured on Cleaved Surfaces of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [Текст] / K.Takenaka, S.Okuyama, S.Sugai, M.Yu.Maksimuk // Journal of the Physical Society of Japan. – 2002. – V.71. – P.3065-3068.
189. Rodrigues-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction [Текст] / J.Rodrigues-Carvajal // Physica B. – 1993. – V.192. – P.55-69.
190. Hadjipanayis, G. Nanophase hard magnets [Текст] / G.Hadjipanayis // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V.200. – P.373-391.
191. Аномалии в оптических свойствах нанокристаллических оксидов меди CuO и Cu_2O вблизи края фундаментального поглощения [Текст] / Б.А.Гижевский, Ю.П.Сухоруков, А.С.Москвин, Н.Н.Лошкарева, Е.В.Мостовщикова, А.Е.Ермаков, Е.А.Козлов, М.А.Уймин, В.С.Гавико // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2006. - Т.129, вып.2. – С.336–342.
192. Магнитная восприимчивость наноструктурного манганита $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, полученного методом механохимии [Текст] / Т.И.Арбузова, Б.А.Гижевский, Р.Г.Захаров, С.А.Петрова, Н.М.Чеботаев // Физика твёрдого тела. – 2008. – Т.50, вып. 8. – С.1430-1437.
193. Ferromagnetic tendency at the surface of CE-type charge-ordered manganites [Текст] / S.Dong, R.Yu, S.Yunoki, J.-M.Liu, E.Dagotto // Physical Review B. – 2008. – V.78. – P.064414.
194. Рентгеновские спектры и зарядовые состояния катионов в наноструктурированных манганитах $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [Текст] / В.В.Месилов, В.Р.Галахов, С.Н.Шамин, Б.А.Гижевский, С.В.Наумов // Журнал структурной химии. – 2015. – Т.56, №3. – С.556-563.
195. Electronic structure and polarons in $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ single crystals: optical data [Текст] / N.N.Loshkareva, L.V.Nomerovannaya, E.V.Mostovshchikova, А.А.Makhnev, Yu.P.Sukhorukov, N.I.Solin, T.I.Arbusova, S.V.Naumov, N.V.Kostromitina, А.М.Balbashov, L.N.Rybina // Physical Review B. – 2004. – V.70. – P.224406.

196. Charge ordering melting in $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ single crystals with ordered oxygen vacancies [Текст] / N.N.Loshkareva, N.V.Mushnikov, A.V.Korolyov, E.A.Neifeld, A.M.Balbashov // *Physical Review B*. - 2008. - V.77. - P.052406.
197. Магнитная структура кристалла $\text{CaMnO}_{2.75}$ с упорядоченными кислородными вакансиями [Текст] / С.Ф.Дубинин, Н.Н.Лошкарева, С.Г.Теплоухов, А.В.Королёв, Э.А.Нейфельд, В.Е.Архипов, В.Д.Пархоменко, Ю.П.Сухоруков, А.М.Балбашов // *Физика твёрдого тела*. - 2006. - Т. 48, Вып. 8. - С.1440-1446.
198. Упорядочение кислородных вакансий в монокристалле перовскита $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ [Текст] / С.Ф.Дубинин, Н.Н.Лошкарева, С.Г.Теплоухов, Ю.П.Сухоруков, А.М.Балбашов, В.Е.Архипов, В.Д.Пархоменко // *Физика твёрдого тела*. - 2005. - Т. 47, Вып. 7. - С.1226-1231.
199. Double-exchange interaction in electron-doped $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ [Текст] / J.Briatica, V.Alascio, R.Allub, A.Butera, A.Caneiro, M.T.Causa, M.Tovar // *Physical Review B*. - 1996. - V.53. - P.14020-14023.
200. Зарядовое состояние ионов марганца и нестехиометрия монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ [Текст] / В.Р.Галахов, Б.А.Гижевский, Л.В.Елохина, Н.Н.Лошкарева, С.В.Наумов, M.Raekers, M.Neumann, А.М.Балбашов // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. - 2010. - Т.91, Вып.3. - С.140-144.
201. Solovyev, I. Orbital degeneracy and magnetism of perovskite manganese oxides / I.Solovyev, K.Terakura // *Electronic Structure and Magnetism of Complex Materials*; edited by D.J.Singh, D.A.Papaconstantopoulos. – Berlin: Springer, 2003. - 328 p.
202. Poeppelmeier, K.R. $\text{CaMnO}_{2.5}$ and $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$: new oxygen-defect perovskite-type oxides [Текст] / K.R.Poeppelmeier, M.E.Leonowicz, J.M.Longo // *Solid State Chem.* - 1982. - V.44. - P. 89-98.
203. Superstructures formed by the ordering of vacancies in a selective oxidation catalyst grossly defective CaMnO_3 [Текст] / A.Reller, J.M.Thomas, D.A.Jefferson, M.K.Uppal // *Proceedings of the Royal Society of London A* - 1984. - V.394. - P. 223-241.
204. 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, вып.2. – С.283–293.
205. Transition from a paramagnetic metallic state in electron-doped perovskite manganites [Текст] / A.Maignan, C.Martin, F.Damay, B.Raveau, J.Hejtmanek // *Physical Review B*. - 1998. - V.58. - P.2758-2763.
206. Cohn, J.L. Polaron transport in paramagnetic phase of electron-doped manganites [Текст] / J.L.Cohn, C.Chiorescu, J.J.Neumeier // *Physical Review B*. - 2005. - V.72. - P.024422.

207. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос. - М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. — 416 с.
208. Infrared study of the phonon modes in PrMnO_3 and CaMnO_3 [Текст] / R.Sopracase, G.Gruener, E.Olive, J.-C.Soret // *Physica B*. - 2010. - V.405. - P.45-52.
209. Bogomolov, V.N. Optical Absorption by Polarons in Rutile (TiO_2) Single Crystals [Текст] / V.N.Bogomolov, D.N.Mirlin // *Physica Status Solidi*. – 1968. – V.27. – P.443-453.
210. Photoinduced IR absorption in AMnO_3 as a function of the A site ionic species [Текст] / T.Mertelj, M.Hrovat, D.Kuaer, D.Mihailovic // *International Journal of Modern Physics B*. - 2000. - V.14. - P. 3590-3595.
211. Cohn, J.L. Heat conduction and magnetic phase behavior in electron-doped $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [Текст] / J.L.Cohn, J.J.Neumeier // *Physical Review B*. - 2002. - V.66. - P.100404(R).
212. Chiorescu, C. Impurity conduction and magnetic polarons in antiferromagnetic oxides [Текст] / C.Chiorescu, J.L.Cohn, J.J.Neumeier // *Physical Review B*. - 2007. - V.76. - P.020404(R).
213. Magnetic polarons in antiferromagnetic CaMnO_3 ($x < 0.01$) probed by ^{17}O NMR [Текст] / A.Trokiner, S.Verkhovskii, A.Yakubovskii, A.Gerashenko, P.Monod, K.Kumagai, K.Mikhalev, A.Buzlukov, Z.Litviniva, O.Gorbenko, A.Kaul, M.Kartavzeva // *Physical Review B*. - 2009. - V.79. - P.214414.
214. Meskine, H. Self-trapped magnetic polaron in electron-doped CaMnO_3 [Текст] / H Meskine, S.Satpathy // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2005. - V.17. - P.1889-1906.
215. Neumeier, J. Possible signatures of magnetic phase segregation in electron-doped antiferromagnetic CaMnO_3 [Текст] / J.Neumeier, J.L.Cohn // *Physical Review B*. - 2000. - V.61. - P.14319-14322.
216. Inhomogeneous magnetism in La-doped CaMnO_3 . I. Mesoscopic phase separation due to lattice-coupled ferromagnetic interactions [Текст] / C.D.Ling, E.Granado, J.J.Neumeier, J.W.Lynn, D.N.Argiriou // *Physical Review B*. - 2003. - V.68. - P.134439
217. Inhomogeneous magnetism in La-doped CaMnO_3 . II. Nanometric-scale spin clusters and long-range spin canting [Текст] / E.Granado, C.D.Ling, J.J.Neumeier, J.W.Lynn, D.N.Argiriou // *Physical Review B*. - 2003. - V.68. - P.134440.
218. 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.
219. Магнитные, электрические и оптические свойства монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.12$) [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.

220. Многофазное магнитное состояние монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0.03, 0.05, 0.07$), содержащих кислородные вакансии [Текст] / Н.Н.Лошкарева, А.В.Королев, Т.И.Арбузова, Н.И.Солин, А.М.Балбашов, Н.В.Костромитина // Физика металлов и металловедение. - 2007. - Т.103, № 3. - С.261-270.

221. 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.Arbutova, S.V.Telegin, E.I.Patrakov // Physica B. – 2013. – V.408. - P.183–187.

222. Cornelius, A.L. Evolution of the magnetic ground state in the electron-doped antiferromagnet CaMnO_3 [Текст] / A.L.Cornelius, B.B.Light, J.J.Neumeier // Physical Review B. - 2003. - V.68. - P.014403.

223. Chiorescu, C. Magnetic inhomogeneity and magnetotransport in electron-doped $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.10$) [Текст] / C.Chiorescu, J.J.Neumeier, J.L.Cohn // Physical Review B. - 2006. - V.73. - P.014406.

224. Pissas, M. Phase diagram of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compound ($0.5 \leq x \leq 0.9$) [Текст] / M.Pissas, G.Kallias // Physical Review B. - 2003. - V.68. – 134414.

225. Crystal and magnetic structure of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compound ($x=0.8, 0.85$) [Текст] / M.Pissas, G.Kallias, M.Hofmann, D.M.Többers // Physical Review B. – 2002. – V.65. – P.064413.

226. $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$: A mixed antiferromagnet with unusual properties [Текст] / R.Mahendiran, A.Maignan, C.Martin, M.Hervieu, B.Raveau // Physical Review B. – 2000. – V.62. – P.11644-11648.

227. Structural and magnetic phase diagram of the two-electron-doped $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{MnO}_3$ system: Effects of competition among charge, orbital, and spin ordering [Текст] / E.N.Caspi, M.Avdeev, S.Short, J.D.Jorgensen, M.V.Lobanov, Z.Zeng, M.Greenblatt, P.Thiyagarajan, C.E.Botez, P.W.Stephens // Physical Review B. - 2004. - V.69. - P.104402.

228. Thermoelectrical properties of A-site substituted $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / D.Flahaut, T.Mihara, R.Funahashi, N.Nabeshima, K.Lee, H.Ohta, K.J.Koumoto // Journal of Applied. Physics. - 2006. - V.100. - P.084911.

229. Effects of substituting La^{3+} , Y^{3+} and Ce^{4+} for Ca^{2+} on the high temperature transport and thermoelectric properties of CaMnO_3 [Текст] / Wang Yang, Sui Yu, Wang Xianjie, Su Wenhui // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2009. - V.42. - P.055010.

230. Interplay between transport, magnetic, and ordering phenomena in $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [Текст] / J.Hejtmanek, Z.Jirak, M.Marysko, C.Martin., A.Maignan, M.Hervier, B.Raveau // Physical Review B. - 1999. - V.60. - P.14057-14065.

231. Shanon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [Текст] / R.D.Shanon // *Acta Crystallografica*. - 1976. - V.A32. - P.751-767.
232. Туннельное магнитосопротивление фазово-расслоенных манганитов [Текст] / А.О.Сбойчаков, А.Л.Рахманов, К.И.Кугель, М.Ю.Каган, И.В.Бродский // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. - 2002. - Т.122, Вып.4. - С. 869-878.
233. Impact of charge ordering on magnetic correlation in perovskite (Bi, Ca)MnO₃ [Текст] / W.Bao, J.D.Axe, C.H.Chen, S-W.Cheong // *Physical Review Letters*. - 1997. - V.7, № 3. - P.543-546.
234. Charge carriers in optical spectra of electron-doped Ca_{1-x}La_xMnO₃ 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.
235. Кроссовер от поляронной к зонной проводимости при легировании CaMnO₃ ионами La [Текст] / Н.Н.Лошкарёва, 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.
236. Номерованная, Л.В. Эллипсометрическое исследование оптических свойств монокристаллов Ca_{1-x}La_xMnO₃ (x=0-0.2) [Текст] / Л.В.Номерованная, А.А.Махнев, А.М.Балбашов // *Физика твёрдого тела*. - 2006. - Т.48, Вып.2, - С.291-296.
237. Liu, H.L. Optical Study of the evolution of charge and spin ordering in the manganese perovskite Bi_{1-x}Ca_xMnO₃ (x>0.5) [Текст] / H.L.Liu, S.L.Cooper, S-W.Cheong // *Physical Review Letters*. - 1998. - V.81. - P.4684-4687.
238. Anisotropic optical signatures of orbital and charge ordering in Bi_{1-x}Ca_xMnO₃ [Текст] / M.Rubhausen, S.Yoon, S.L.Cooper, K.H.Kim, S-W.Cheong // *Physical Review B*. - 2000. - V.62. - P.R4782-R4785.
239. Лошкарёва, Н.Н. Электронно-легированные манганиты на основе CaMnO₃ [Текст] / Н.Н.Лошкарёва, Е.В.Мостовщикова // *Физика металлов и металловедение*. – 2012. - Т.113. – P.22-43.
240. Electron doping in CaMnO₃ induced by Mo for Mn substitution: An efficient route to orbital and charge ordering [Текст] / C.Martin, A.Maignan, M.Hervieu, B.Raveau, J.Hejtmanek // *Physical Review B*. - 2001. - V.63. - P.100406.
241. Structural–magnetic phase diagram of Mo-substituted CaMnO₃: consequences for thermoelectric power properties [Текст] / A.Maignan, C.Martin, C.Autret, M.Hervieu, B.Raveau, J.Hejtmanek // *Journal of Materials Chemistry*. - 2002. - V.12. - P.1806-1811.

242. Magnetic study of $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$, canting vs. phase separation [Текст] / C.Martin, M.Miclau, S.Hebert, M.Giot, A.Maignan, G.Andre, F.Bouree-Vigneron // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V.321. – P.3938–3944.
243. Magnetic correlations and spin dynamics in $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$ manganite compound: EPR study [Текст] / E.Rozenberg, M.Auslender, A.I.Shames, C.Martin, S.Hebert // Journal of Applied Physics. - 2008. – V.103. – P.07F720.
244. Diamagnetism, transport, magnetothermoelectric power, and magnetothermal conductivity in electron-doped $\text{CaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ manganites [Текст] / R.Ang, Y.P.Sun, Y.Q.Ma, B.C.Zhao, X.B.Zhu, W.H.Song // Journal of Applied Physics. - 2006. - V.100. - P.063902.
245. Magnetic properties of “two electron” doped manganites: $\text{CaMn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) [Текст] / Li Pi, Shixiong Zhang, WeiTong, Shun Tan, Yuheng Zhang // Solid State Communications. - 2006. - V.139. - P.460-464.
246. Comparison of $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ and $\text{CaMn}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_3$ perovskites [Текст] / L.Pi, S.Hebert, C.Martin, A.Maignan, B.Raveau // Physical Review B. - 2003. - V.67. - P.024430.
247. Neutron diffraction evidence for a new ferromagnetic phase in Cr doped $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [Текст] / F.Damay, C.Martin, A.Maignan, M.Hervieu, B.Raveau, F.Boure, G.Andre // Applied Physics Letters. - 1998. - V.73. - P.3772-3374.
248. Effects of the relative proportion of ferromagnetic and charge-ordered phases on the metal–insulator transition temperature in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ [Текст] / Run-Wei Li, Ji-Rong Sun, Zhi-Hong Wang, Shao-Ying Zhang, Ning Tang, Bao-Gen Shen // Journal of Applied Physics. - 2000. - V. 88. - P. 7041-7044.
249. 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.Arbusova, N.I.Solin, S.V.Naumov // Journal of Alloys and Compounds. - 2014. - V.615. - P.761–764.
250. Varma, C.M. Electronic and magnetic states in the giant magnetoresistive compounds [Текст] / C.M.Varma // Physical Review B. – 1996. – V.54. – P.7328-7333.
251. Longitudinal sound velocity and internal friction in ferromagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ single-crystal manganites [Текст] / R.I.Zainullina, N.G.Bebenin, A.M.Burkhanov, V.V.Ustinov, Ya.M.Mukovskii // Physical Review B. – 2002. – V.66. – P.064421.
252. Elastic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ single crystals [Текст] / R.I.Zainullina, N.G.Bebenin, A.M.Burkhanov, V.V.Ustinov, Y.M.Mukovskii // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V.394. – P.39-42
253. Structural change and charge ordering correlated ultrasonic anomalies in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5, 0.83$) perovskite [Текст] / R.K.Zheng, C.F.Zhu, J.Q.Xie, X.G.Li // Physical Review. – 2000. – V.63. – P.024427.

254. 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.
255. Mn-Site Doped CaMnO_3 : Creation of the CMR Effect [Текст] / B.Raveau, Y.M.Zhao, C.Martin, M.Hervieu, A.Maignan // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – V.149. – P.203-207.
256. 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, вып.2. – С.340-347.
257. Señarís-Rodríguez, M.A. Magnetic and transport properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.50$) [Текст] / M.A.Señarís-Rodríguez, J.B.Goodenough // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1995. – V.118, I.2. – P.323–336.
258. Structural details and magnetic order of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ $x < 0.3$ [Текст] / R.Caciuffo, D.Rinaldi, G.Barucca, J.Mira, J.Rivas, M.A.Senaris-Rodriguez, P.G.Radaelli, D.Fiorani, J.B.Goodenough // *Physical Review B*. – 1999. – V.59. – P.1068-1078.
259. Spin-glass behavior and magnetic phase-diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) studied by magnetization measurements [Текст] / M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, K. Motoya // *Journal of The Physical Society of Japan*. - 1994. – V.63. – P.1486-1493.
260. Anil Kumar, P.S. Origin of magnetic anomalies in the spin glass system, $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ [Текст] / P.S.Anil Kumar, P.A.Joy, S.K.Date // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V.83. – P.7375-7377.
261. 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.
262. 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.
263. Phase separation as origin of the magnetic anomalies in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_3$ [Текст] / J.Mira, J.Rivas, G.Baio, G.Barucca, R.Caciuffo, D.Rinaldi, D.Fiorani, M.A.Senaris-Rodriguez // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V.89. – P.5606-5609.
264. Spin-state transition and high-spin polarons in LaCoO_3 [Текст] / S.Yamaguchi, Y.Okimoto, H.Taniguchi, Y.Tokura // *Physical Review B*. – 1996. – V.53 – P.R2926-R2929.
265. Direct-current transport properties of and microwave absorption in a bulk ceramic sample and a film of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$: magnetic inhomogeneity effects [Текст] / B. I. Belevtsev, N. T. Cherpak, I.

N. Chukanova, A. I. Gubin, V. B. Krasovitsky, A. A. Lavrinovich // Journal of Physics: Condensed Materials. – 2002. – V.14. – P.2591-2603.

266. Thermally induced insulator-metal transition in LaCoO_3 : A view based on the Mott transition [Текст] / Y.Tokura, Y.Okimoto, S.Yamaguchi, H.Taniguchi, T.Kimura, H.Takagi // Physical Review B. – 1998. – V.58. – P.R1699-R1702.

267. Mössbauer Studies of the High-Spin-Low-Spin Equilibria and the Localized-Collective Electron Transition in LaCoO_3 [Текст] / G.Bhide, D.S.Rajoria, G.R.Rao, C.N.R.Rao // Physical Review B. – 1972. – V.6. – P.1021-1032.

268. Senaris-Rodriguez M.A. LaCoO_3 Revisited [Текст] / M.A.Senaris-Rodriguez, J.B.Goodenough // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V.116. – P.224-231.

269. Intermediate-spin state and properties of LaCoO_3 [Текст] / M.A.Korotin, S.Yu.Ezhov, I.V.Solovyev, V.I.Anisimov, D.I.Khomskii, G.A. Sawatzky // Physical Review B. – 1996. – V.54. – P.5309-5316.

270. Yamaguchi, S. Local lattice distortion during the spin-state transition in LaCoO_3 [Текст] / S.Yamaguchi, Y.Okimoto, Y.Tokura // Physical Review B. – 1997. – V.55. – P.R8666-R8669.

271. Huge anisotropic magnetostriction in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ $x>0.3$: Field-induced orbital instability [Текст] / M.R.Ibarra, R.Mahendiran, C.Marquina, B.Garcia-Landa, J.Blasco // Physical Review B. – 1998. – V.57. –P.R3217-R3220.

272. Magnetic Order in Perovskite $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ Studied by Magnetic Circular Dichroism (MCD) Spectroscopy [Текст] / K. Yoshi, M. Mizumaki, Y. Saitoh, A. Nakamura // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – V.152. – P.577-581.