

ЦЕНТРЫ ЗАРЯДОВОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухорукоев, Э. А. Нейфельд, В. Е. Архипов, А. В. Королев,
В. С. Гавико, Е. В. Панфилова, В. П. Дякина*

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

Я. М. Муковский, Д. А. Шулятев

*Московский государственный институт стали и сплавов
117936, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 августа 1999 г.

С целью изучения микроскопической природы разделения фаз в манганитах лантана экспериментально исследованы оптические, электрические и магнитные свойства монокристаллов манганитов лантана $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. В спектрах поглощения света в инфракрасном диапазоне обнаружены две полосы при 0.14 эВ и 0.35 эВ с чувствительной к магнитному порядку интенсивностью. Различный характер температурной зависимости электросопротивления (полупроводниковый) и пропускания (металлический) ниже ферромагнитной температуры Кюри свидетельствует о переходе изолятор—металл в отдельных областях изолирующей матрицы, т. е. о фазовом разделении. Особенности свойств и природы разделения фаз исследованных соединений объясняются на основе модели полярных (дырочных $[\text{MnO}_6^{8-}]_{JT}$ и электронных $[\text{MnO}_6^{10-}]_{JT}$) псевдо-ян-теллеровских кластеров, образующих в кристалле центры зарядовой неоднородности.

PACS: 75.30.-m, 78.30.-j, 72.20.-i

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к манганитам лантана связан с обнаруженным в них эффектом колоссального магнитосопротивления. Особенности свойств манганитов зависят от концентрации ионов Mn^{4+} , образующихся при легировании LaMnO_3 двухвалентными щелочноземельными ионами (Ca, Ba, Sr) или за счет собственных дефектов, например дефицита по лантану La_xMnO_3 [1, 2]. Предполагается [3, 4], что увеличение уровня легирования до порога перколяции сопровождается разделением фаз, т. е. возникновением в изолирующей антиферромагнитной матрице проводящих ферромагнитных областей. Методы, используемые для изучения фазового разделения в манганитах лантана, например ЯМР [5] или рассеяние нейтронов [6], дают информацию о магнитном состоянии вещества. Представляет интерес и электронный аспект, т. е. изучение проводимости прово-

дящих областей и изолирующей матрицы. Такую информацию дает совместное исследование оптических и электрических свойств. Поглощение света в области взаимодействия с носителями заряда в поликристалле $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.1$ демонстрирует переход изолятор—металл, происходящий в отдельных областях кристалла, в то время как в температурной зависимости электросопротивления этот переход не проявляется [7]. Этот факт является прямым доказательством электронного разделения фаз. При малых концентрациях легирующего элемента оптические методы позволяют выявить отдельные локализованные центры и проследить зарождение процесса фазового разделения.

Цель настоящей работы — изучение электронной структуры и микроскопической природы разделения фаз на основе данных оптических, электрических и магнитных свойств двух монокристаллов: манганита лантана, содержащего только собственные вакансии, и легированного стронцием (10%).

Для материалов с сильным поглощением обыч-

*E-mail: suhorukov@imp.uran.ru

но изучают спектры оптической проводимости, полученные путем обработки методом Крамера—Кронига спектров отражения. Как было показано для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в [8], спектры отражения полированных и сколотых монокристаллов существенно различаются. В частности, нарушение поверхностного слоя при полировке приводит к уменьшению веса Друде и, следовательно, к некорректным выводам о параметрах носителей заряда. В данной работе использовался прямой метод — измерение спектров поглощения монокристаллов толщиной 40 мкм. Вклад нарушенной поверхности в этом случае незначителен. Кроме работы [9], в литературе отсутствуют данные о спектрах поглощения монокристаллов манганитов лантана.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Монокристаллы $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ и $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.9}\text{MnO}_3$ (формулы по навеске) были получены методом плавающей зоны с радиационным нагревом. Навеска выбрана с учетом особенностей технологии получения кристаллов с реальным составом, близким к LaMnO_3 (LMO) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSMO).

Структурный анализ проведен на порошках с помощью автоматизированных рентгеновских дифрактометров типа ДРОН, оборудованных вакуумной камерой для температурных исследований (77–370 К), с использованием монохроматизированного K_α -излучения Cr .

Для исследования спектров поглощения манганитов лантана использовался автоматизированный спектрометр ИКС-21 в области энергий 0.09–0.9 эВ и монохроматор МДР-4 в области энергий 1.0–3.6 эВ. Температурные измерения спектров проведены в диапазоне 80–293 К, магнитное поле изменялось до 8 кЭ.

Температурная зависимость электросопротивления на постоянном токе измерялась четырехзондовым методом. Индиевые контакты были изготовлены ультразвуковой пайкой.

Магнитные измерения были проведены на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Структурные исследования монокристалла LMO показывают, что при комнатной температуре и ниже соединение имеет орторомбическую структуру. При температуре 127 К наблюдается переход со скачкообразным уменьшением объема (0.5%) в пределах орторомбической структуры. Структура монокристалла $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.9}\text{MnO}_3$ (LSMO) при ком-

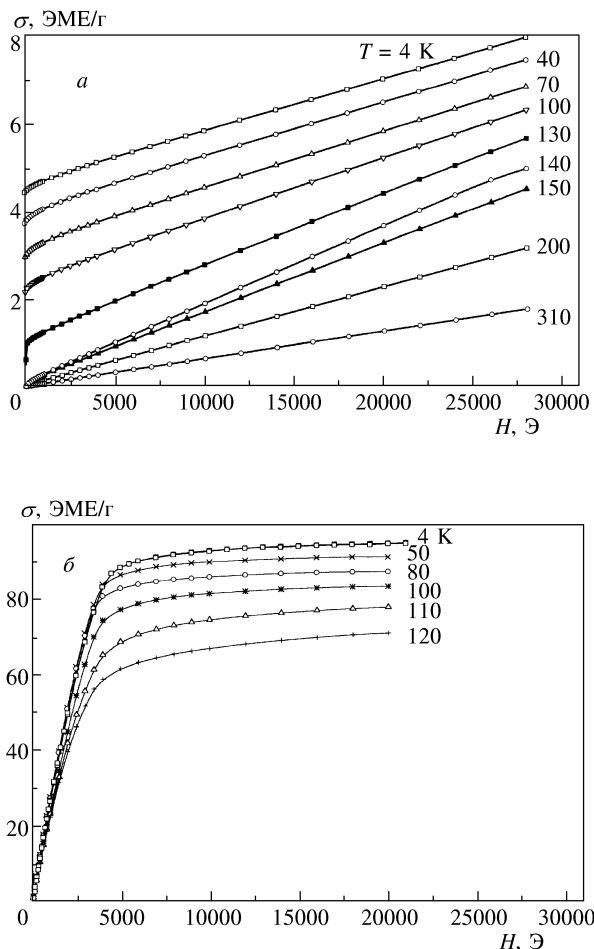


Рис. 1. Зависимости намагниченности от магнитного поля при различных температурах для монокристаллов LMO (а) и LSMO (б)

натной температуре также орторомбическая. Переход из орторомбической модификации в псевдокубическую происходит при 100 К [10].

На существенные различия магнитных свойств LMO и LSMO указывают полевые зависимости удельной намагниченности σ , показанные на рис. 1. Для LMO наблюдаются линейные зависимости $\sigma(H)$ в широком интервале магнитных полей, причем при температурах ниже 140 К имеется остаточная намагниченность. Такой вид кривых указывает на преимущественно антиферромагнитный характер магнетизма в LMO и наличие ферромагнитного вклада. Ферромагнитный вклад допускает неоднозначную трактовку. Одно из возможных объяснений — наличие скошенной (canted) спиновой структуры в однородном кристалле. Другое — существование магнитной гетерогенности, т. е. ферромагнитных областей в антиферромаг-

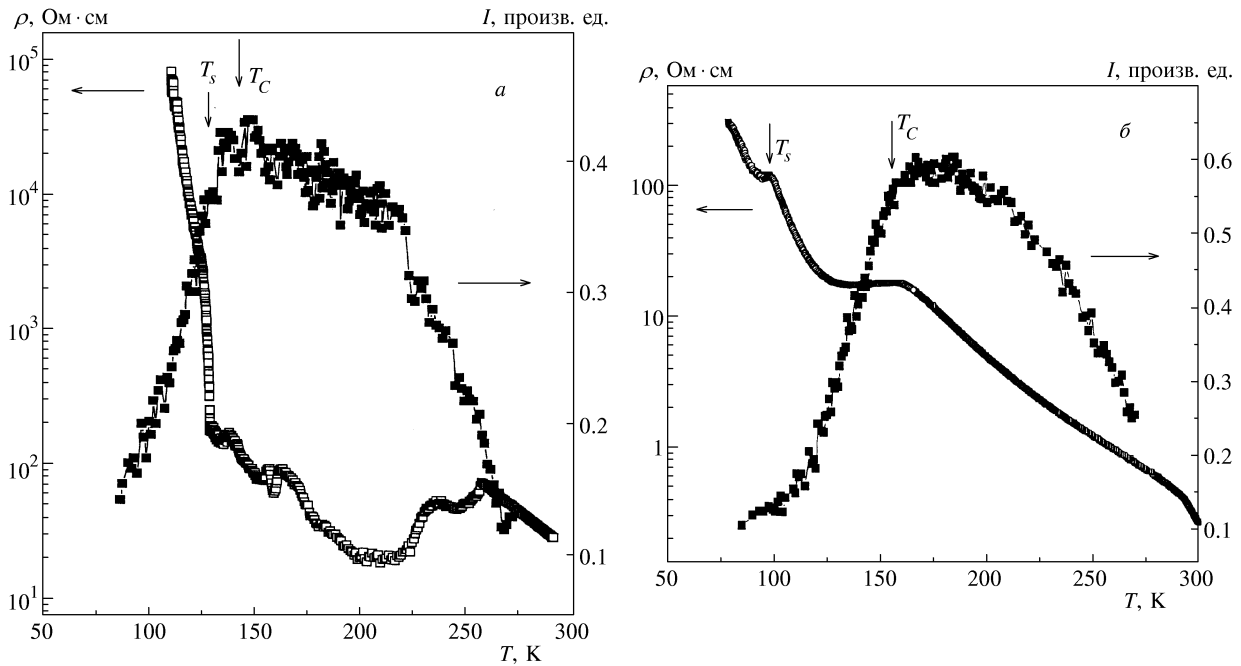


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления и пропускания при 0.14 эВ монокристаллов LMO (а) и LSMO (б)

нитной матрице. Аналогичные $\sigma(H)$ кривые для легированного иодом вырожденного магнитного полупроводника EuTe считаются наиболее ярким доказательством магнитной гетерогенности или разделения фаз [3]. Возможно также существование ферромагнитных областей в матрице со скошенной спиновой структурой. Последнее предположение подтверждается экспериментами по нейтронному рассеянию в слабелегированных манганитах [6]. В области высоких температур отклонение в зависимости $\chi(T)$ ($\chi = \sigma/H$ — магнитная восприимчивость) от закона Кюри—Вейса для LMO начинается при $T < 260$ К в слабом магнитном поле 20 Э.

В отличие от кривых для LMO, кривые $\sigma(H)$ для LSMO типичны для ферромагнетика. Температура Кюри LSMO, определенная по пику ac -восприимчивости, составляет 159 К. Для обоих образцов в магнитных полях до 50 кЭ при низких температурах наблюдаются различия в значениях намагниченности при охлаждении в магнитном поле и без поля, т.е. наблюдаются признаки спин-стекольного поведения. Эти различия исчезают при температурах выше температуры структурного перехода. Таким образом, данные по зависимостям $\sigma(H)$ для образца LMO и изменение магнитного состояния образцов при охлаждении в магнитном поле высокой напряженности (50 кЭ) указывают на магнитную гетерогенность образцов,

причем LMO является преимущественно антиферромагнетиком, а образец LSMO — преимущественно ферромагнетиком.

Электросопротивление ρ при комнатной температуре кристалла, легированного Sr, на порядок ниже, чем содержащего La-вакансии (рис. 2). В зависимостях $\rho(T)$ для LMO и LSMO наблюдаются существенные различия. Для LMO в диапазоне температур 130–260 К кривая $\rho(T)$ имеет немонотонный сложный вид и резко увеличивается при температуре ниже температуры структурного перехода ($T_s = 127$ К). Отметим, что зависимость $\rho(T)$ хорошо воспроизводится при многократных измерениях. Зависимость $\rho(T)$ для LSMO более гладкая. Сопротивление возрастает при охлаждении до $T_C = 159$ К, в области 125–159 К зависимость $\rho(T)$ имеет плато, а при дальнейшем понижении температуры снова наблюдается увеличение сопротивления. Структурный переход из орторомбической решетки в псевдокубическую при $T_s = 100$ К вносит заметную особенность в $\rho(T)$ на фоне возрастания сопротивления, проявляющуюся в виде узкого плато.

Спектры поглощения монокристаллов LMO и LSMO приведены на рис. 3 и 4. Общей чертой спектров является наличие полосы поглощения со сложной структурой в области 0.12–0.16 эВ (левые вставки рис. 3 и 4). В области высоких энергий (правая вставка рис. 3) для LSMO отчетливо наблюдается полоса поглощения при 1.75 эВ. Энергия такой же

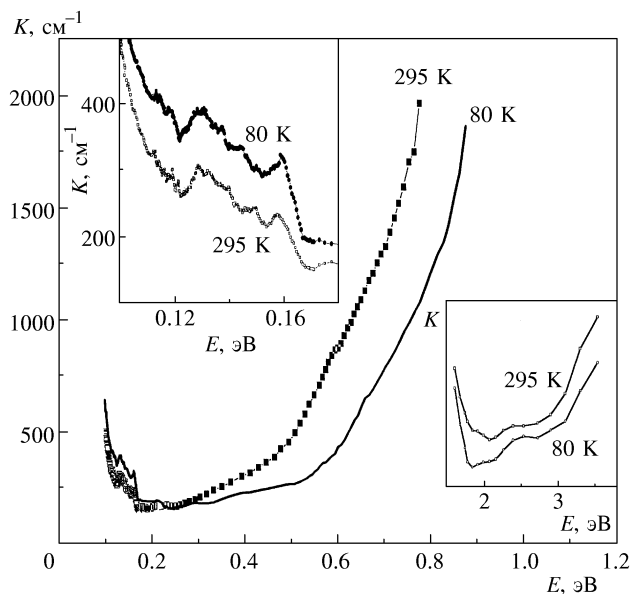


Рис. 3. Спектры поглощения монокристалла LMO при температурах 80 и 295 К. На вставках — спектры в области низких (слева) и высоких (справа) энергий

полосы в LMO, по-видимому, меньше, а интенсивность ее больше, чем в LSMO. (Значительное поглощение не позволило определить положение максимума полосы.)

Основное различие спектров двух кристаллов состоит в разном температурном изменении спектров в области энергий 0.2–0.8 эВ. В случае монокристалла LMO (рис. 3) охлаждение приводит к сдвигу края полосы поглощения приблизительно при 1.5 эВ в область больших энергий («синий» сдвиг), характерному для обычных полупроводников. Температурная зависимость интенсивности прошедшего через образец света (пропускания) при энергии 0.6 эВ, приведенная на рис. 5 (кривая 1), имеет монотонный характер. Подобная зависимость наблюдается при всех энергиях в диапазоне 0.3–0.8 эВ.

Поглощение монокристалла LSMO в диапазоне 0.09–0.6 эВ при охлаждении от комнатной температуры до температуры 180 К уменьшается, а затем при дальнейшем понижении температуры снова увеличивается. Такая смена «синего» сдвига на «красный» уже наблюдалась нами [9] для монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. На рис. 6 представлены разности спектров поглощения при различных температурах и поглощении при температуре 180 К, соответствующей минимальному поглощению (наибольшей прозрачности), $\Delta K = K(T) - K(180 \text{ К})$. Видно, что

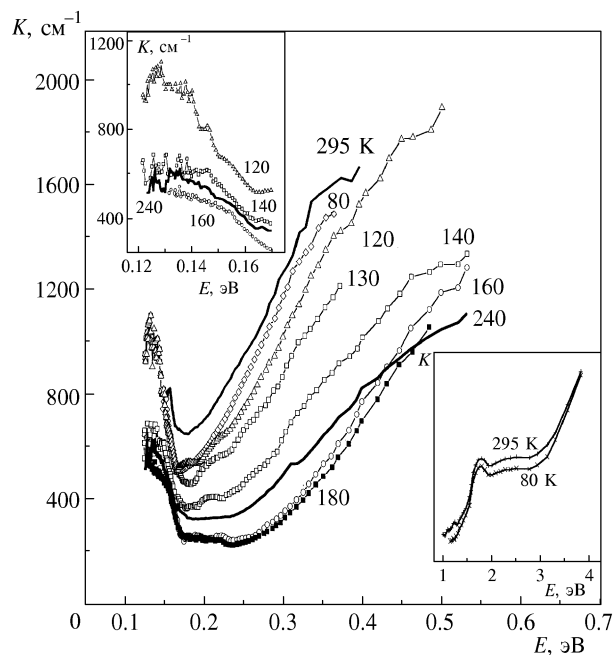


Рис. 4. Спектры поглощения монокристалла LSMO при различных температурах. На вставках — спектры в области низких (слева) и высоких (справа) энергий

наибольшее изменение спектров при изменении температуры происходит при энергиях около 0.35 эВ и 0.13 эВ. Можно полагать, что имеется полоса поглощения при 0.35 эВ с сильной немонотонной зависимостью интенсивности от температуры, но она не разрешается в спектрах из-за высокого значения коэффициента поглощения. Полоса оптической проводимости с аналогичным возрастанием интенсивности ниже T_C наблюдалась при энергии 0.4 эВ для поликристалла $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ [11]. Заметим, что в [11] нет данных о полосе при энергиях около 0.14 эВ. Для монокристалла LSMO температурные зависимости пропускания при энергии 0.3 эВ без магнитного поля и в поле 8 кЭ показаны на рис. 5 (кривые 2, 3). В отличие от монотонной зависимости пропускания LMO, пропускание LSMO уменьшается, начиная с температур несколько выше T_C . Магнитное поле действует как понижение температуры, как и в случае, описанном в [9]. Наиболее сильная зависимость пропускания от магнитного поля наблюдается при температуре Кюри. Отрицательное магнитопротекание $(I(H) - I(H=0))/I(H=0)$ в поле 8 кЭ при T_C составляет 25%.

Обратимся к исследованию области низкоэнергетической полосы. Температурные зависимости пропускания при энергии 0.14 эВ для обоих монокристаллов в сравнении с температурными зависимо-

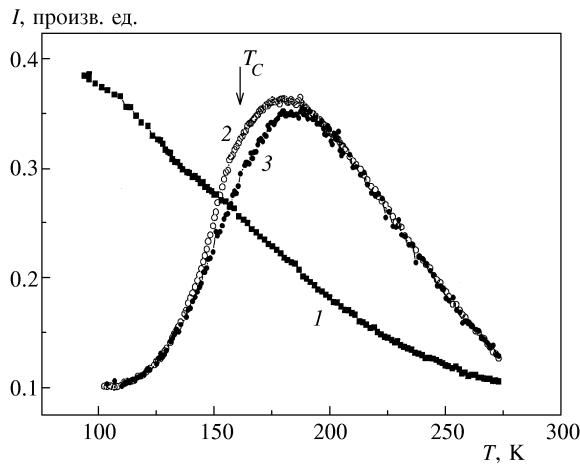


Рис. 5. Температурные зависимости пропускания монокристаллов LMO при энергии 0.6 эВ (1) и LSMO при 0.3 эВ в поле 8 кЭ (3) и без поля (2)

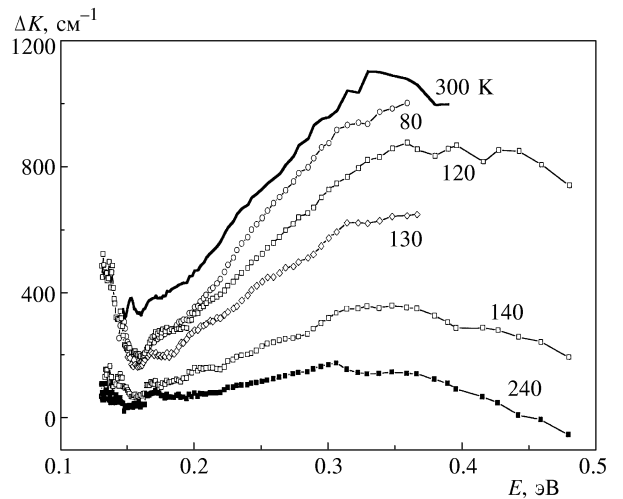


Рис. 6. Разности спектров поглощения $\Delta K = K(T) - K(180 \text{ K})$ для монокристалла LSMO при различных температурах

стями электросопротивления показаны на рис. 2а и 2б. Энергия 0.14 эВ соответствует области взаимодействия света с носителями заряда, что наиболее отчетливо видно из спектра LMO (вставка к рис. 3). Для этого образца полоса поглощения при 0.14 эВ расположена на фоне роста поглощения с уменьшением энергии, характерного для взаимодействия со свободными носителями заряда. Заметим, что взаимодействие света с фононами начинается при энергии 0.09 эВ [12], т. е. вне исследованного диапазона. Пропускание кристалла LMO возрастет при понижении температуры приблизительно до 150 К (немного выше T_C), а затем уменьшается. Такое же поведение наблюдается и для пропускания LSMO — рост до 180 К, а затем уменьшение пропускания. За исключением области немонотонности $\rho(T)$, в целом зависимости пропускания и $\rho(T)$ для кристаллов LSMO и LMO при охлаждении образцов до $\sim T_C$ подобны, что является обычным для полупроводников. Ниже T_C , однако, зависимости ρ и пропускания от температуры противоположны.

Заметим, что температурные зависимости пропускания при энергиях 0.14 эВ (рис. 2) и 0.3 эВ (рис. 5) для кристалла LSMO полностью совпадают. Температурная зависимость термоэдс α монокристалла LSMO представлена на рис. 7. В парамагнитной области положительная термоэдс возрастает при понижении температуры, достигает широкого максимума при температуре около 185 К, т. е. выше T_C , а затем уменьшается. Смена знака наблюдается при температуре 137 К.

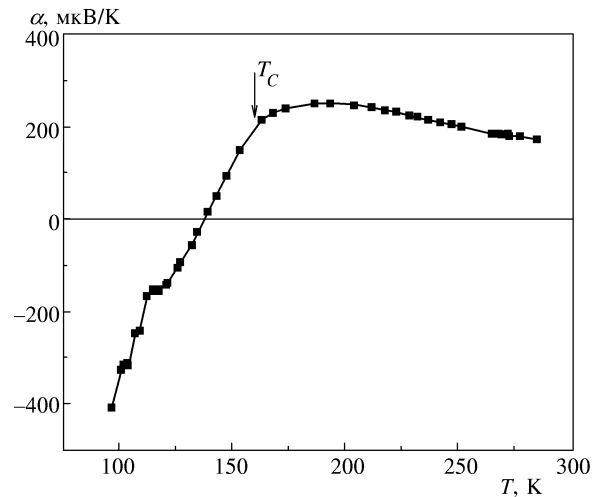


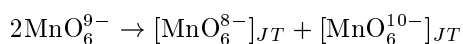
Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента термоэдс монокристалла LSMO

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптической проводимости (оптического поглощения) оксидов переходных металлов имеют общие черты. В среднем инфракрасном диапазоне наблюдаются полосы, соответствующие локализованным состояниям, — так называемые MIR-полосы (middle infrared band). При легировании неизоэлектронными ионами в спектрах оптической проводимости наблюдается перераспределение спектральной плотности из области высоких энергий (переходов с переносом заряда) в область низких энергий (область MIR-полос и вклада Друде). Наиболее яр-

ко это проявляется в спектрах ВТСП-соединений на основе оксида меди [13]. В работах по манганитам лантана, легированным различными двухвалентными ионами, наблюдаются подобные изменения спектров [8, 14]. Существование MIR-полос и перераспределение спектральной плотности являются общими чертами сильно коррелированных систем [15]. Несмотря на многолетнее изучение MIR-полос, например, в ВТСП-соединениях, нет единого мнения об их природе. Само существование локальных центров при высокой концентрации носителей, создаваемой при легировании, не может быть объяснено одноэлектронной зонной моделью. Для решения проблем, связанных с многоэлектронным характером задачи, наиболее приемлемыми являются кластерные методы. Основанная на кластерном подходе, модель фазы полярных центров [16] успешно объясняет свойства медь-кислородных ВТСП и оксидов меди. Основные положения этой модели применимы и к манганитам лантана [15].

В рамках модели [15] манганиты лантана рассматриваются как системы неустойчивые относительно реакции диспропорционирования типа



с образованием полярных дырочных $[\text{MnO}_6^{8-}]_{JT}$ и электронных $[\text{MnO}_6^{10-}]_{JT}$ псевдо-ян-теллеровских центров, отличающихся «локальным бозоном» — парой электронов, связанных в полностью заполненной молекулярной оболочке. Переходы в основных кластерах $[\text{MnO}_6^{9-}]$ формируют полосу фундаментального поглощения, а переходы в дырочном и электронном центрах соответствуют MIR-полосам. Происхождение MIR-полос связано с сильным корреляционным эффектом при введении дополнительной дырки (электрона) в основной кластер, приводящим к понижению энергии перехода с переносом заряда. Энергетические состояния полярных центров манганитов лантана определяются зарядовыми, спиновыми и орбитальными степенями свободы. Кластеры $[\text{MnO}_6^{8-}]_{JT}$ и $[\text{MnO}_6^{10-}]_{JT}$, формально соответствующие ионам Mn^{4+} и Mn^{2+} , по сути являются ян-теллеровскими магнитными поляронами.

Наблюдаемое перераспределение спектрального веса в спектрах оптической проводимости при увеличении степени легирования в указанной модели объясняется тем, что электронные и дырочные кластеры создаются за счет основных кластеров матрицы. Подход с точки зрения реакции диспропорционирования используется и другими авторами, например, для объяснения результатов термоэдс в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [17] и одновременно происходящих структурного перехода и перехода металл—изолятор в YNiO_3 [18]. Дырочные и электрон-

ные кластеры образуют центры зарядовой неоднородности, которые могут иметь сложную структуру и содержать различное количество кластеров. Зарождение таких центров связано с локальными неоднородностями потенциала, образующимися в результате неизовалентного замещения или создания вакансий. Реакция диспропорционирования в манганитах лантана может сопровождаться статическим или динамическим разделением фаз классической и/или квантовой природы [15].

Представленные в данной работе результаты могут быть объяснены в рамках вышеописанной модели. В исследованном спектральном диапазоне обнаружены три полосы поглощения. Высокоэнергетическая полоса с максимумом при 1.75 эВ в LSMO и такая же в LMO, но сдвинутая в область низких энергий, возможно, связаны с переходом $e_g^1(\text{Mn}^{3+}) \rightarrow e_g^2(\text{Mn}^{3+})$ между состояниями, расщепленными ян-теллеровским взаимодействием. Оптический переход разрешен благодаря сильной гибридизации e_g -состояний с O_{2p} -состояниями. Легирование стронцием подавляет статические ян-теллеровские нарушения и приводит к уменьшению интенсивности указанной полосы по сравнению с интенсивностью полосы в LMO. Переходы с переносом заряда в кластерах MnO_6^{9-} начинаются при энергиях больше 3 эВ.

Обнаруженные MIR-полосы при энергиях 0.14 эВ и 0.35 эВ, вероятно, связаны с переходами в полярных (дырочных и электронных) центрах. Различие локальных потенциалов при замещении трехвалентного лантана двухвалентным стронцием и при создании трехкратно заряженной вакансии лантана дают различные характеристики центров неоднородности. В результате в LMO в оптических спектрах проявляется только низкоэнергетическая полоса (0.14 эВ), а в LSMO — и низкоэнергетическая (0.14 эВ), и высокоэнергетическая (0.35 эВ) полосы. На рис. 4 видно, что обе полосы в LSMO хорошо разделены. Одинаковые температурные зависимости их интенсивности (рис. 2 и рис. 5) могут указывать на их принадлежность одному образованию — центрам зарядовой неоднородности.

Результаты изучения термоэдс манганитов лантана с дефицитом лантана La_xMnO_3 дают положительные значения термоэдс при всех x [2]. Для манганитов, легированных двухвалентными ионами, значения термоэдс могут быть обоих знаков. Для нашего кристалла LSMO, как понятно из рис. 7, термоэдс отрицательна в ферромагнитной области. Если предположить, что знак термоэдс зависит от соотношения дырочных и электронных центров, то сравнение спектров с данными термоэдс позволяет считать, что низкоэнергетическая полоса (0.14 эВ) в

спектре поглощения обоих кристаллов связана с переходами в дырочном центре MnO_6^{8-} , а высокоэнергетическая (0.35 эВ) — с переходами в электронном центре MnO_6^{10-} .

Как указывалось выше, MIR-полосы в оптических спектрах манганитов могут рассматриваться как проявление магнитных поляронов. Одной из особенностей спектров полупроводников с поляронным типом проводимости является наложение на «поляронные» полосы фононных повторений. На вставке рис. 3 видно наложение фононных повторений на низкоэнергетическую полосу поглощения ЛМО. В теории электростатических поляронов [19] положение максимума световой проводимости E_{max} определяет энергию активации подвижности поляронов E_u , $E_{max} = 4E_u$ и энергию связи поляронов $E_p = 2E_u$. Для полярона, образованного дырочным полярным центром, энергия связи составляет приблизительно 0.07 эВ, для полярона, образованного электронным центром, — 0.18 эВ. Большому значению энергии связи электростатического полярона соответствует и большая интенсивность полосы оптической проводимости (поглощения), что и наблюдается экспериментально — интенсивность полосы, связанной с электронным центром, существенно выше интенсивности полосы, связанной с дырочным центром.

Существование двух типов носителей заряда — подвижных дырок (с эффективной массой $0.6m_0$) и малоподвижных электронов (с массой $14m_0$) — было получено при расчете зонной структуры манганита $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ [20]. Это согласуется с нашими данными относительно более высокой энергии связи «электронных» поляронов, чем «дырочных».

Заметим, что отсутствие в спектре ЛМО полосы, соответствующей переходам в электронном центре, в общем случае не означает полного отсутствия самих центров. Могут быть запрещены оптические переходы в центре. Подобная ситуация имела место в оксиде меди CuO , в котором переход в электронном центре CuO_4^{7-} разрешился лишь при сильных локальных искажениях, возникших при ионной бомбардировке кристалла [21].

Интенсивность полосы поглощения обычно связана с вероятностью переходов и с концентрацией центров, в которых переход имеет место. Рост интенсивности MIR-полос ниже температуры Кюри, по-видимому, связан с увеличением числа поляронов в центре зарядовой неоднородности и/или размеров самого центра за счет поляризации спинов ближайших ионов Mn. Как предполагается для образца $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ в [11], увеличение интенсивности полосы оптической проводимости при 0.4 эВ при температурах ниже T_C связано с кроссовером

малого полярона к большому полюрону. Следует заметить, что в [11] отсутствуют данные о полосе при 0.4 эВ в парамагнитной области. Наши данные указывают, что интенсивность MIR-полос велика при комнатной температуре, сильно уменьшается при понижении температуры к температуре Кюри, а затем вновь сильно возрастает. В общем случае интенсивность поляронной полосы поглощения отражает проводимость в системе поляронов.

Как видно на вставке рис. 3, для ЛМО низкоэнергетическая MIR-полоса наблюдается на фоне роста поглощения при энергии меньше 0.17 эВ, характерного для взаимодействия света со свободными носителями. Формальная подгонка спектра при $T = 295$ К по формуле Друде дает хорошее совпадение с экспериментом для значения времени релаксации носителей $5 \cdot 10^{-16}$ см⁻³. Подвижность носителей в предположении равенства эффективной массы m_0 получается равной 0.7 см²/(В·с). Наличие вклада Друде при комнатной температуре и ниже при относительно высоком сопротивлении кристаллов (рис. 2) является удивительным фактом. Вклад Друде — безактивационный процесс переноса заряда — возможно, связан с туннелированием в системе поляронов, т. е. в центрах зарядовой неоднородности. Увеличение числа поляронов должно приводить и к увеличению числа туннельных переходов. Температурная зависимость пропускания для ЛМО при всех энергиях в диапазоне 0.10–0.17 эВ имеет такой же вид, как на рис. 2а для энергии 0.14 эВ — возрастание пропускания при понижении температуры до температуры $\sim T_C$ и убывание пропускания ниже T_C . Можно предположить, что и MIR-полоса, и вклад Друде имеют одинаковые температурные зависимости. Ранее полученные нами данные для поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [22] при энергии 0.09 эВ, вдали от полосы при 0.14 эВ, имели подобную зависимость пропускания. Уменьшение пропускания ниже T_C связывалось с переходом изолятор—металл, а существование его в слаболегированных образцах (ниже порога перколяции) указывало на то, что он происходит в отдельных областях — каплях. Таким образом, было показано наличие электронного разделения фаз.

В исследованных кристаллах, как следует из температурной зависимости электросопротивления (рис. 2), уровень легирования далек от порога перколяции. Центры зарядовой неоднородности, образованные около заряженных дефектов, расположены изолированно друг от друга в основной матрице. Это является причиной расхождения при $T < T_C$ температурных зависимостей электросопротивления на постоянном токе и оптического пропускания, измеренного при энергии 0.14 эВ (рис. 2).

При температурах выше T_C ход кривых $\rho(T)$ и пропускания в целом совпадает, что отражает обычную полупроводниковую зависимость сопротивления матрицы и центров зарядовой неоднородности. Уменьшение пропускания при $T < T_C$, вероятно, можно трактовать как проявление перехода изолятор—металл в центрах зарядовой неоднородности (металлических каплях), при этом матрица остается полупроводниковой. Ниже температуры структурного перехода электросопротивление кристалла увеличивается еще резче, чем до перехода, что, по-видимому, связано с процессами дополнительной локализации носителей в матрице, возможно, из-за зарядового упорядочения [22]. Таким образом, оптические данные для кристаллов LMO и LSMO дают увеличение проводимости ниже T_C в отдельных областях кристалла — центрах зарядовой неоднородности — при сохранении в матрице полупроводникового характера проводимости, т. е. свидетельствуют об электронном разделении фаз.

Значительный по величине (25%) эффект отрицательного магнитопропускания является оптическим аналогом отрицательного магнитосопротивления и дополнительным подтверждением связи полос поглощения с системой носителей заряда.

Существенная немонотонность зависимости $\rho(T)$ для LMO (рис. 2а) в области температур ниже 260 К, при которых также наблюдается отклонение зависимости $\chi(T)$ от закона Кюри—Вейса, можно объяснить, если предположить, что в данном кристалле LMO имеется набор различных по размерам центров зарядовой неоднородности, обладающих различными электрическими и магнитными характеристиками, а значит, и различными температурами перехода парамагнетик—ферромагнетик и металл—изолятор. Максимальная температура Кюри для однородного La_xMnO_3 с большим дефицитом La ($x \approx 0.8$) составляет 260 К [23]. Электросопротивление монокристалла LSMO на порядок ниже, чем LMO, т. е. уровень легирования LSMO выше. Гладкая кривая $\rho(T)$, по-видимому, означает, что с увеличением уровня легирования при движении к порогу перколяции происходит не только рост числа центров зарядовой неоднородности, но и установление их одинакового размера и характеристик.

Возвращаясь к магнитным свойствам исследованных кристаллов, можно предположить, что наличие центров зарядовой неоднородности обуславливает существование магнитной гетерогенности манганитов лантана. Полярные центры — локализованные состояния — существуют и при низких температурах (полоса оптической проводимости при 0.4 эВ видна и при 10 К [11]), при этом они должны сохранять в некоторой степени и свою спиновую индивидуальность.

Возможно, это является причиной наблюдаемых признаков спин-стеклового поведения при низких температурах в манганитах лантана при слабом легировании.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектры оптического поглощения, электрические и магнитные характеристики монокристалла манганита лантана, содержащего вакансии по лантану, $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$, и монокристалла, легированного стронцием, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$. Наблюдаемые особенности свойств объясняются на основе модели полярных (дырочных $[\text{MnO}_6^{8-}]_{JT}$ и электронных $[\text{MnO}_6^{10-}]_{JT}$) псевдо-янтеллеровских кластеров, образующих центры зарядовой неоднородности. Обнаружены две MIR-полосы поглощения с сильной немонотонной температурной зависимостью интенсивности, являющиеся оптическим «портретом» полярных центров. Сопоставление оптических, электрических и магнитных свойств кристаллов свидетельствует о том, что ниже ферромагнитной температуры Кюри в центрах зарядовой неоднородности происходит переход изолятор—металл, при этом полупроводниковый характер проводимости в матрице сохраняется. Электронное и магнитное разделение фаз связывается с наличием центров зарядовой неоднородности.

Авторы благодарят А. С. Москвина, Н. Г. Бебенина и Б. А. Гижевского за полезные обсуждения.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 99-02-16280).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Chainani, M. Mathew, and D. D. Sarma, Phys. Rev. B **47**, 15397 (1993).
2. R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri et al., Phys. Rev. B **54**, R9604 (1996).
3. E. L. Nagaev, Phys. Stat. Sol. (b) **186**, 9 (1994).
4. S. Yunoki, A. Moreo, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **81**, 5612 (1998).
5. G. Papavassiliou, M. Fardis, F. Milia et al., Phys. Rev. B **55**, 15000 (1997).
6. M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1957 (1998).
7. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, С. В. Наумов и др., Письма в ЖЭТФ **68**, 89 (1998).

8. K. Takenaka, K. Iida, Y. Sawaki et al., E-prints archive, cond-mat/9810035 (1998).
9. N. N. Loshkareva, Yu. P. Sukhorukov, B. A. Gizhevskii et al., Phis. Stat. Sol. (a) **164**, 863 (1997).
10. В. С. Гавико, В. Е. Архипов, А. В. Королев и др., ФТТ **41**, 1064 (1999).
11. J. H. Jung, K. H. Kim, H. J. Lee et al., Phys. Rev. B **59**, 3793 (1999).
12. T. Arima and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jap. **64**, 2488 (1995).
13. S. Usida, T. Udo, and H. Takagi, Phys. Rev. B **43**, 7942 (1991).
14. J. H. Jung, K. H. Kim, T. W. Noh et al., Phys. Rev. B **57**, R11043 (1998).
15. A. S. Moskvin, Physica B **252**, 186 (1998).
16. А. С. Москвин, Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, ЖЭТФ **105**, 967 (1994).
17. M. F. Hundley and J. J. Neumeier, Phys. Rev. B **55**, 11511 (1997).
18. J. A. Alonso, J. L. Garcia-Munoz, M. T. Fernandez-Diaz et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 3871 (1999).
19. *Полярны*, под ред. Ю. А. Фирсова, Наука, Москва (1975), с. 285.
20. W. E. Pickett and D. J. Singh, JMMM **172**, 237 (1997).
21. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский и др., ФТТ **40**, 419 (1998).
22. Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 904 (1996).
23. V. Ferris, L. Brohan, M. Ganne et al., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **32**, 131 (1995).