

Кроссовер от поляронной к зонной проводимости при легировании CaMnO_3 ионами La

Н. Н. Лошкарева¹⁾, Е. В. Мостовщикова, Н. И. Солин, С. В. Наумов, Н. В. Костромитина, А. М. Бурханов

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 31 июля 2007 г.

При изучении ИК спектров зеркального отражения поликристаллов манганитов с электронным легированием $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.050$) при комнатной температуре обнаружен кроссовер от поляронной к зонной проводимости при $x = 0.030$ и показана связь наблюдаемых изменений в электронной подсистеме с кроссовером в поведении намагниченности и магнитосопротивления в магнитоупорядоченной и парамагнитной фазах, происходящим при той же концентрации и описанным в [С. Chiorescu et al., Phys. Rev. B **73**, 014406 (2006)].

PACS: 75.47.Lx, 78.20.-e

Исследованию парамагнитного состояния манганитов в последнее время уделяется большое внимание [1]. Механизм проводимости, формирование магнитных неоднородностей в парамагнитной области являются факторами, влияющими на колоссальное магнитосопротивление, имеющее место в манганитах вблизи температуры Кюри. Существует значительное число работ по транспортным свойствам манганитов с дырочным легированием (см., например, обзор [2]), в которых показано, что электронный транспорт в парамагнитной области осуществляется поляронами малого радиуса. Для монокристаллов $\text{La}_{0.85}(\text{Sr},\text{Ba})_{0.15}\text{MnO}_3$ с дырочным легированием имеется хорошее согласие экспериментальных спектров отражения в ИК области с рассчитанными спектрами по теории поляронов малого радиуса [3]. В отличие от манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}$ с дырочным легированием, в которых при не слишком большой концентрации легирующего элемента ($x < 0.3$) температурный коэффициент сопротивления $d\rho/dT$ в парамагнитной области является отрицательным, в манганитах с электронным легированием $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.16$) положительный коэффициент $d\rho/dT$ был найден уже при самых малых концентрациях La ($x = 0.005$) в области температур $T > 200$ К [4]. На основе анализа данных электросопротивления, эффекта Холла и термоэдс поликристаллических образцов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) авторы [5] сделали вывод, что транспортные свойства этой системы лучше всего описываются поляронной теорией Фейнмана (Feynman) в предположении промежуточной связи ($\alpha = 5.4$) с зонной эффективной массой $m^* \sim 4.3m_0$ и поляронной массой $m_p \sim 10m_0$.

Для монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ из спектров зеркального отражения и эффекта Холла был сделан вывод о зонном характере проводимости в области концентраций La $0.03 \leq x \leq 0.12$ и определена оптическая эффективная масса дырок $m^* = 2 - 3m_0$ [6]. В отличие от легированных манганитов в монокристаллах нелегированного манганита $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, как было показано в [7], проводимость осуществляется поляронами малого радиуса. Это означает, что при увеличении концентрации La должна происходить смена механизмов проводимости.

Недавно, были получены доказательства кроссовера в поведении намагниченности и магнитосопротивления поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) вблизи $x = 0.02-0.03$ как в магнитоупорядоченной, так и в парамагнитной фазах [8]. Эти явления были приписаны неоднородной магнитной структуре основного состояния и ферромагнитным (ФМ) флуктуациям при $T > T_N$.

Цель настоящей работы состояла в определении концентрации La, при которой в системе $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ происходит переход от поляронной проводимости к зонной, и выявлении связи изменений в электронном состоянии при легировании с особенностями магнитного состояния, описанными в [8]. Для этого были изучены спектры зеркального отражения в ИК диапазоне спектра при комнатной температуре и температурные зависимости электросопротивления поликристаллических образцов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) с шагом по $x = 0.05$.

Предыдущие наши исследования монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.12$), выращенных традиционным для манганитов методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом [9,10], показали,

¹⁾e-mail: loshkareva@imp.uran.ru

что кристаллы содержат большое количество кислородных вакансий. Отжиг монокристаллов в кислороде для создания более стехиометрического состава является менее контролируемым и более продолжительным, чем отжиг поликристаллов. Поэтому для решения поставленной задачи были выбраны поликристаллические образцы $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$, высокая плотность которых ($\sim 85\%$) позволяла приготовить зеркальные поверхности хорошего качества.

Поликристаллы были приготовлены методом твердофазных реакций. Синтез проводился при 1100°C в течение 24 ч, затем образцы перетирались, прессовались и отжигались еще 48 ч при $T = 1100^\circ\text{C}$. Затем образцы дополнительно отжигались в кислороде (1 атм, 8 ч). Согласно данным рентгенофазового анализа, все образцы были однофазны. Параметр решетки псевдокубической структуры изменялся с концентрацией линейно от 0.7459 нм для $x = 0$ до 0.7481 нм для $x = 0.05$.

Электросопротивление образцов измерялось 4-контактным методом в температурном диапазоне 77–300 К. Образцы имели форму параллелепипедов с типичными размерами $0.6 \times 1.3 \times 4.3$ мм. Контакты наносились ультразвуковой пайкой. Спектры отражения измерялись в диапазоне 0.8–25.0 мкм при комнатной температуре на автоматизированном ИК спектрометре.

На рис.1 представлены температурные зависимости электросопротивления поликристаллов

$\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ в координатах $\log \rho - 10^3/T$. На верхней вставке рис.1 показана температурная зависимость ρ для нелегированного образца CaMnO_3 , сопротивление которого существенно выше, чем легированных образцов. С ростом концентрации La электросопротивление при комнатной температуре уменьшается (рис.1). Все измеренные образцы имеют отрицательный температурный коэффициент $d\rho/dT$, в отличие от данных работы [5], в которой $d\rho/dT > 0$ для всех легированных поликристаллов, начиная с $x = 0.005$. Энергия активации образцов меняется с температурой (рис.1), ниже температуры Нееля ($T_N \sim 100$ К) энергия активации уменьшается. На нижней вставке рис.1 приведена концентрационная зависимость электросопротивления при комнатной температуре для измеренных образцов (кривая 1), и для сравнения приведена кривая 2, построенная по данным работы [5]. Здесь же звездочками показаны данные для монокристаллов из [10]. Видна значительная разница в величинах сопротивления поликристаллических образцов из данной работы и образцов из [3]: наши поликристаллы являются существенно более высокоомными. Поликристаллы (кривые 1 и 2) более высокоомны, чем монокристаллы. Различие в величинах сопротивления может быть связано как с вкладом межзеренного сопротивления поликристаллов, которое зависит от размеров зерна и от технологии приготовления, так и с трудно контролируемой кислородной нестехиометрией.

Оптические свойства в ИК диапазоне слабо чувствительны к межзеренным границам поликристалла. Поэтому оптические исследования в ИК диапазоне, где проявляется взаимодействие света с носителями заряда, позволяют определить механизм проводимости внутри зерна поликристалла. На рис.2 представлены спектры отражения измеренных поликристаллов. Спектр нелегированного CaMnO_3 имеет область частотнонезависимого отражения 2–8 мкм (“полочку”), минимум при ~ 12.5 мкм вблизи фононного спектра и фононную полосу при ~ 17.5 мкм. Слабый подъем спектра при длинах волн меньше 2 мкм обусловлен началом фундаментального поглощения. Спектры составов $x = 0.005$ и 0.010 практически совпадают со спектром CaMnO_3 . При изменении концентрации до $x = 0.025$ основные изменения спектров состоят в следующем: исчезает минимум перед фононным спектром, отражение в области “полочки” увеличивается. Такой характер изменения спектра при увеличении проводимости более чем на 3 порядка (нижняя вставка к рис.1) характерен для полупроводников с малоподвижными носителями заряда

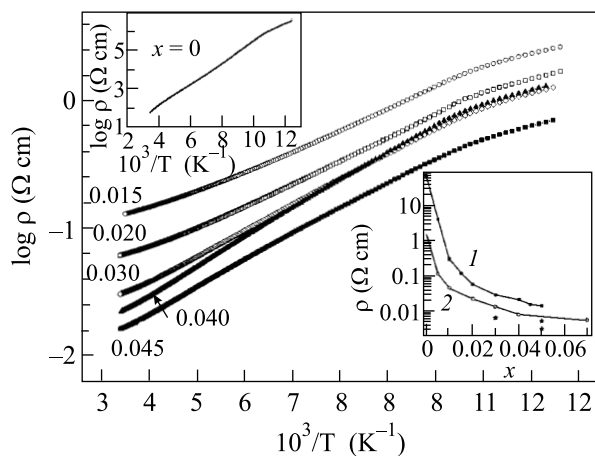


Рис.1. Температурная зависимость электросопротивления поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ в координатах $\log \rho - 10^3/T$. На верхней вставке – электросопротивление CaMnO_3 в тех же координатах. На нижней вставке – концентрационная зависимость электросопротивления поликристаллов при $T = 293$ К: 1 – данные настоящей работы, 2 – из [5], звездочки – для монокристаллов из [10]

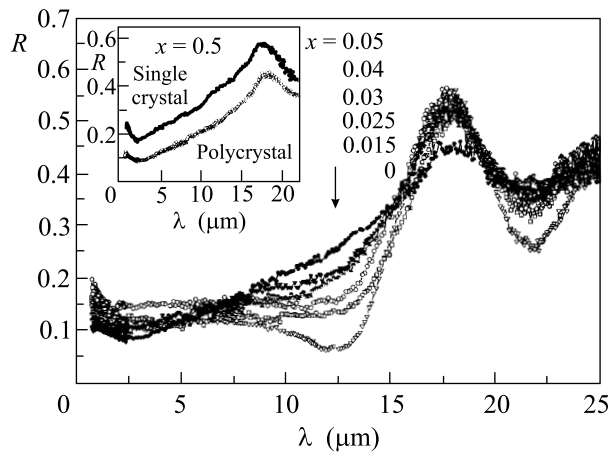


Рис.2. Спектры зеркального отражения поликристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при $T = 293$ К. На вставке – спектры поликристалла и монокристалла состава $x = 0.05$

поляронного типа. Подобные изменения спектров наблюдались для перовскита BaTiO_3 при легировании ионами La до $x = 0.03$, при этом проводимость образцов изменялась от 10^{-4} до $90 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а спектры описывались теорией поляронов малого радиуса [11]. Спектры отражения для составов с $x = 0.02$ (на рис.2 не показан) и $x = 0.025$ практически одинаковы.

При дальнейшем увеличении концентрации La происходит изменение вида спектра $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ (рис.2). Для состава $x = 0.03$ около ~ 2.5 мкм появляется минимум, при увеличении длины волны отражение растет. Для $x = 0.04$ и 0.05 минимум при 2.5 мкм углубляется и смещается в коротковолновый диапазон, а рост отражения при увеличении длины волны имеет больший наклон. Такой вид спектров с плазменным минимумом и ростом отражения перед фононным спектром характерен для вырожденных полупроводников с зонной проводимостью. Таким образом, при $x = 0.03$ имеет место кроссовер от поляронной к зонной проводимости. Заметим, что смена механизмов проводимости не проявляется в сопротивлении образцов (рис.1) из-за существенного вклада межзеренного сопротивления.

Вид спектров отражения для поликристаллов с $x = 0.03$ и 0.05 подобен виду спектров для монокристаллов того же состава [6] (на вставке рис.2 показано для $x = 0.05$). Для монокристаллов в [6] были определены параметры носителей заряда – время релаксации носителей и плазменная частота – путем подгонки к экспериментальным спектрам отражения расчетных спектров, учитывающих друде-вклад и взаимодействие света с решеткой. По плазменной частоте и концентрации носителей заряда из эффекта Холла была вычислена эффективная масса, которая соста-

вила $2-3m_0$. Был сделан вывод о проводимости в узкой зоне d -характера. Подобную процедуру вычисления параметров носителей по спектрам отражения поликристаллов провести не удастся из-за более низкого, чем у монокристаллов, отражения поликристаллов (вставка на рис.2), а для расчетов используются абсолютные значения коэффициента отражения.

Манганиты $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ с $x \leq 0.05$ ниже ~ 100 К являются антиферромагнетиками (АФМ) G -типа со слабым ферромагнитным (ФМ) вкладом, создаваемым ФМ каплями и скошенной спиновой структурой, обусловленным конкуренцией сверхобменного взаимодействия и двойного обмена [12]. Согласно нейтронным данным [12], при увеличении концентрации La увеличивается плотность ФМ капель без увеличения размера самих капель, а дальнедействующая скошенная спиновая структура имеет место при $x \geq 0.06$. Кроссовер в поведении концентрационных зависимостей намагниченности насыщения M_S (при $T = 5$ К) и магнитосопротивления в магнитоупорядоченной и в парамагнитной фазах наблюдался при $x = 0.02-0.03$ [8]. При $x = 0.03$ происходило увеличение наклона кривой $M_s(x)$. Магнитосопротивление в парамагнитной области ($T \leq 250$ К) линейно зависело от относительной намагниченности $\Delta\rho/\rho = -C[M(H, T)/M_s]^2$, а концентрационная зависимость коэффициента C изменялась аналогично $M_s(x)$. В области магнитного упорядочения при увеличении концентрации лантана до $x = 0.02$ магнитосопротивление росло, а затем уменьшалось. Изменение в магнитном поведении вблизи $x = 0.02$ 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 $x = 0.03$, при которой происходит кроссовер в механизмах проводимости (рис.2), совпадает с концентрацией, при которой в [8] наблюдался кроссовер в намагниченности и магнитосопротивлении. Это свидетельствует о том, что кроссовер в поведении магнитной подсистемы связан с изменениями в электронной подсистеме. Режим локализованных носителей ($x < 0.03$) – электростатических поляронов малого радиуса – при $T = 293$ К (рис.2) связан с магнетизмом при низких температурах, определяемым, в основном, ФМ каплями и, возможно, не связанными между собой областями со скошенной спиновой структурой [8]. Режим делокализованных носителей ($x > 0.03$) при $T = 293$ К (рис.2) в области магнитного упорядочения приводит к магнетиз-

му, связанному преимущественно с дальнедействующей скошенной спиновой структурой [8]. Следует заметить, что при переходе в АФМ фазу G -типа для $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ имеет место дополнительная локализация носителей [9]. Даже для наиболее проводящего в АФМ фазе монокристалла $\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$ не наблюдалась металлическая проводимость при низких температурах [9]. Металлический характер температурной зависимости электросопротивления этого монокристалла ниже 80 К менялся на полупроводниковый характер, энергия активации электросопротивления в диапазоне температур 30–60 К составляла 4 мэВ и уменьшалась до 1 мэВ при приложении магнитного поля $H = 90$ кЭ. Таким образом, при низких температурах имеется слабая локализация носителей, природа которой, кроме магнитного характера, возможно, связана также с андерсоновской локализацией, обусловленной флуктуациями решеточного потенциала при легировании CaMnO_3 ионами La^{3+} с большим ионным радиусом. Вследствие того, что электронное и магнитное состояние манганитов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ с электронным легированием является неоднородным [8, 10], можно говорить только о преимущественных механизмах, проявляющихся в той или иной области концентраций и температур.

Таким образом, в манганитах с электронным легированием $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при концентрации $x = 0.03$ обнаружен кроссовер от поляронной проводимости к зонной и экспериментально доказана связь изменений в электронной подсистеме с кроссовером в поведении магнитных и магнитотранспортных свойств, описанных в работе [8].

Авторы благодарят Б.А. Гижевского за полезное обсуждение. Работа выполнена по плану РАН (тема 01.2.006 13391), при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 05-02-16303) и Программы ОФН РАН и Президиума УрО РАН “Новые материалы и структуры”, Фонда содействия отечественной науке.

1. E. Dagotto, *New J. of Physics* **7**, 67 (2005).
2. M. V. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
3. E. V. Mostovshchikova, N. N. Loshkareva, N. G. Bebenin, and Ya. M. Mukovskii, *JMMM* **300**, 144 (2006).
4. J. J. Neumeier and J. L. Cohn, *Phys. Rev. B* **61**, 14319 (2000).
5. J. L. Cohn, C. Chiorescu, and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. B* **72**, 024422 (2005).
6. E. V. Mostovshchikova, N. N. Loshkareva, B. A. Gizhevskii et al., *JMMM* **300**, 147 (2006).
7. N. N. Loshkareva, L. V. Nomerovannaya, E. V. Mostovshchikova et al., *Phys. Rev. B* **70**, 224406 (2004).
8. C. Chiorescu, J. J. Neumeier, and J. L. Cohn. *Phys. Rev. B* **73**, 014406 (2006).
9. Н. Н. Лошкарева, А. В. Королев, Н. И. Солин и др., *ЖЭТФ* **129**, 283 (2006).
10. Н. Н. Лошкарева, А. В. Королев, Т. И. Арбузова и др., *ФММ* **103**, 261 (2007).
11. A. P. Gertsen, R. Croth, and K. H. Hardtl, *Phys. Stat. Sol.* **11**, 303 (1965).
12. C. D. Ling, E. Granado, J. J. Neumeier et al., *Phys. Rev. B* **68**, 134439 (2003); E. Granado, C. D. Ling, J. J. Neumeier et al., *Phys. Rev. B* **68**, 134440 (2003).