

ГИГАНТСКИЙ КРАСНЫЙ СДВИГ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ В $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_3$

Р.В.Демин, Л.И.Королева, А.М.Балбашов*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия

* Московский энергетический институт
111250 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 июля 1999 г.

Край поглощения перовскита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_3$, определенный с помощью спектров коэффициента диффузного отражения, смещается в сторону более низких энергий с понижением температуры от точки Кюри, равной 155 К, до 141 К на гигантскую величину 0.4 эВ.

PACS: 75.30.-m, 75.60.Ej

В последние годы резко возрос интерес к соединениям со структурой перовскита $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Re – La и редкоземельные элементы, A – Sr, Ca, Ba и др.) из-за колоссального магнитосопротивления (КМС), наблюдавшегося в части из них при комнатной температуре. Это делает возможным их применение в различных сенсорных устройствах. В настоящее время существуют различные точки зрения на природу КМС в манганитах. Дело в том, что по сравнению с традиционными магнитными полупроводниками (EuO, EuSe, EuTe, CdCr₂Se₄ и HgCr₂Se₄), в которых КМС объясняется с помощью особых магнитно-примесных состояний – ферронов[1], в манганитах картина усложняется существованием в них эффекта Яна – Теллера, вызывающего локализацию носителей тока, и относительной мягкостью решетки, вследствие которой происходят изменения ее типа под действием магнитного поля, давления и температуры. Вследствие этого ряд авторов выдвинул другие объяснения КМС в этих материалах: плавление зарядово-упорядоченного состояния, переход от двойного обмена Зинера к проводимости поляронного типа выше точки Кюри T_C и др., описанные в обзорах [2–4] и ссылках к ним. Однако следует заметить, что КМС (и в особенности его пик) наблюдается в районе точки Кюри и заключается в подавлении пика сопротивления в T_C , а перечисленные выше гипотезы не могут объяснить этот факт. Более того, следует указать и на то обстоятельство, что зарядовое упорядочение и эффект Яна – Теллера наблюдаются во многих материалах, в том числе и в перовскитах, но ни в одном из них не наблюдалось КМС.

Мы полагаем, что КМС в манганитах вызвано теми же причинами, что и в традиционных магнитных полупроводниках, а именно, магнитно-двухфазным ферроантиферромагнитным состоянием. Нагаевым [1, 5] было показано, что в антиферромагнитных (АФМ) полупроводниках из-за выигрыша в энергии *s-d*-обмена электроны проводимости при не слишком высокой их концентрации локализуются около донорных примесей в ферромагнитных (ФМ) микрообластях, расположенных в изолирующей АФМ матрице. Под действием магнитного поля объем этих ФМ капель увеличивается, в том числе возможна их перколяция и переход изолятор – металл. В полях до перколяционного порога увеличение размеров ФМ капель облегчает туннелирование носителей заряда между ними. Кроме того, магнитное поле ориентирует

магнитные моменты капель по полю, что также облегчает туннелирование. И, наконец, магнитное поле увеличивает кинетическую энергию электронов, что облегчает их туннелирование и способствует разрушению ФМ капель. Эти обстоятельства и вызывают эффект КМС [6].

Однако, описанное выше магнитно-двухфазное состояние возможно лишь в тех соединениях, где ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением степени ФМ порядка (с понижением температуры или при наложении магнитного поля). Например, гигантский красный сдвиг края собственного поглощения, вызванный сдвигом дна зоны проводимости и связанный с увеличением степени ФМ порядка, был обнаружен в ряде традиционных магнитных полупроводников [7–10]. Это означает, что энергия электронов проводимости уменьшается с повышением степени ФМ порядка, и поэтому электронам проводимости при не слишком высокой их концентрации было энергетически выгодно локализоваться около примесей, поддерживая вокруг них ФМ порядок. Здесь их локализации, кроме выигрыша в энергии $s - d$ -обмена, способствовало кулоновское притяжение электронов к донорам. В легированных манганитах проводимость осуществляется дырками по верху валентной зоны. Обнаружение в них гигантского красного сдвига края собственного поглощения с понижением температуры, обусловленного сдвигом потолка валентной зоны, означало бы, что дыркам энергетически выгодно локализоваться около акцепторных примесей, поддерживая вокруг них ФМ порядок из-за выигрыша в энергии $p - d$ -обмена. При этом следует иметь в виду, что при межзонном переходе переход электрона с образованием дырки происходит из электронного состояния валентной зоны с наибольшей энергией. Однако энергия дырки противоположна по знаку энергии электрона в валентной зоне, и поэтому ее энергия понижается при понижении температуры или увеличении степени ФМ порядка при включении магнитного поля, если имеет место указанный выше красный сдвиг. В настоящее время работы по изучению температурной зависимости края поглощения в манганитах отсутствуют.

В данной работе с целью получения информации о температурной зависимости ширины запрещенной зоны в манганите $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ были исследованы его спектры коэффициента диффузного отражения (КДО). Часто этот метод лучше подходит для указанной цели, чем метод зеркального отражения, поскольку в этом методе исследуется отражение от поверхности порошкообразного образца, не подвергнутого полировке. Известно, что полировка часто изменяет свойства поверхности и вносит различные загрязнения. Именно с помощью этого метода был определен красный сдвиг края поглощения в ряде магнитных полупроводников [7, 8].

Установка для исследования спектров КДО описана в [11]. Измерения КДО производились по однолучевой схеме с поочередным измерением интенсивности света, отраженного от поверхностей образца и эталона. Оптическая часть установки сконструирована таким образом, что регистрируется интенсивность света, отраженного от поверхности кристаллитов порошкообразного образца под углами, не превышающими 6.2° . Тем самым сохраняется условие применимости удобных для расчета соотношений Крамерса – Кронига, с помощью которых рассчитывались спектры коэффициента поглощения α из спектров КДО. Применялся вычитательный метод Крамерса – Кронига [12]. Обработка экспериментальных данных и расчет спектров α производились с помощью ЭВМ по специально разработанным программам. Необходимо отметить, что этот метод не позволяет получить абсолютные значения

коэффициента поглощения. Однако общий вид этих спектров дает информацию о некоторых свойствах исследуемых веществ, в частности, о крае собственного поглощения. Сравнения спектров поглощения, полученные различными методами для различных веществ, в том числе и для магнитных полупроводников, показали, что ошибка в определении α не превышает одного порядка.

На рис.1 приводятся спектры α соединения $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, полученные описанным выше образом из спектров КДО. Вид кривых $\alpha(E)$ ясно указывает, что именно в этом диапазоне энергий падающего света имеет место край собственного поглощения, соответствующий ширине запрещенной зоны. Известно, что величина

$$\alpha \sim (E - E_g)^p \quad (1)$$

при $h\nu \geq E_g$ для разных видов зонной структуры. Здесь E_g – ширина запрещенной зоны и величина p обычно лежит в пределах от $1/2$ до $3/2$ [13]. Как видно из рис.1, величина p в рассматриваемом случае близка к 1. Аппроксимируя линейные участки спектров, полученных при разных температурах T , до пересечения с осью E , мы получили энергию края собственного поглощения при разных T . Ее температурная зависимость представлена на рис.2. Как видно из этого рисунка, энергия края собственного поглощения резко уменьшается с понижением температуры от точки Кюри, равной 155 К. В области температур от 155 К до 140 К (наименьшая температура измерения была 137 К) край собственного поглощения смещается на гигантскую величину ~ 0.4 эВ. Этот гигантский красный сдвиг края собственного поглощения происходит в районе точки Кюри, то есть связан с появлением ФМ порядка. Выше T_C имеет место синий сдвиг, характерный для немагнитных полупроводников.

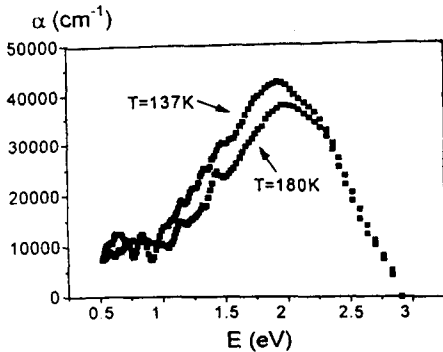


Рис.1. Спектры коэффициента поглощения состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ при двух температурах выше и ниже температуры Кюри

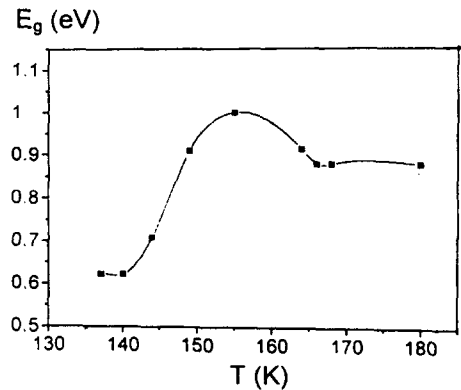


Рис.2. Температурная зависимость края собственного поглощения состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$

Указанный гигантский красный сдвиг ширины запрещенной зоны, по-видимому, связан со сдвигом верха валентной зоны, так как дырки в указанном соединении распространяются по ионам марганца, с которыми имеют сильное $p-d$ -обменное взаимодействие. Наличие красного сдвига верха валентной зоны делает возможным существование описанного выше магнитно-двухфазного состояния. Действительно, рассматриваемое соединение – легированный стронцием АФМ полупроводник LaMnO_3 с температурой Нееля, равной 141 К. Легирование указанного

АФМ полупроводника акцепторными ионами Sr^{2+} приводит к образованию в нем ФМ капель, внутри которых сосредоточены дырки, то есть к описанному выше магнитно-двухфазному состоянию. Точка Кюри в данном случае является температурой термического разрушения ФМ капель. И действительно, вблизи T_C наблюдается максимум электросопротивления и КМС [2–4]. Другим подтверждением магнитно-двухфазного состояния в указанном составе является обнаруженная нами при $T < T_C$ отрицательная объемная магнитострикция, свидетельствующая о сжатии образца в магнитном поле [14]. Яназе и Касуя [15] показали, что внутри ФМ капель магнитно-двухфазного состояния параметры решетки уменьшены. В пользу существования магнитно-двухфазного состояния в указанном соединении свидетельствует и сильная зависимость температуры разрушения ФМ порядка (ближнего в данном случае) от величины магнитного поля. Например, если определять T_C экстраполяцией наиболее крутой части кривой намагниченности от T до ее пересечения с осью T , то разница между значениями T_C в полях 3 кЭ и 10 кЭ достигает 40 К. Между тем, в чистых CdCr_2Se_4 и Gd эта разница не превышает 4 К [16]. Это связано с тем, что внешнее магнитное поле при температурах, немного превышающих температуру термического разрушения ФМ капель, увеличивает степень ФМ порядка около примесей сильнее, чем в среднем по кристаллу из-за выигрыша в энергии $p-d$ -обмена, то есть восстанавливает разрушенные нагреванием ФМ капли.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 96-15-96429.

-
1. Э.Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
 2. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
 3. A.P.Ramirez, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
 4. A.Moreo, S.Yunoki, and E. Dagotto, cond-mat/9901057 (1999).
 5. Э.Л.Нагаев, Письма в ЖЭТФ **16**, 558 (1972); В.А.Кашин, Э.Л.Нагаев, ЖЭТФ **66**, 2105 (1974).
 6. E.L.Nagaev, Phys. Lett. **A218**, 367 (1996); **239**, 321 (1998).
 7. G.Busch, P.Junod, and P.Wachter, Phys. Lett. **12**, 11 (1964); G.Bush and P.Wachter, Phys. Condens. Matter **5**, 232 (1966).
 8. G.Busch, B.Magyar, and P.Wachter, Phys. Lett. **7**, 438 (1966).
 9. G.Harbecke and H.Pinch, Phys. Rev. Lett. **17**, 1090 (1966).
 10. H.W.Lehmann and F.P.Emmenegger, Sol. St. Comm. **7**, 965 (1969).
 11. Л.И.Королева, Ш.Садыкова, В.Ю.Павлов, ФТТ **34**, 3638 (1992).
 12. R.K.Ahrenkiel, J. Opt. Soc. Am. **61**, 1651 (1971).
 13. Т.Мосс, Г.Баррел, Б.Эллис, *Полупроводниковая оптоэлектроника*, М.: Мир, 1976.
 14. L.I.Koroleva and R.V.Demin, Physica **B259-261**, 816 (1998).
 15. A.Yanase and T.Kasuya, J. Phys. Soc. Japan **25**, 1025 (1968).
 16. К.П.Белов, Л.И.Королева, М.А.Шалимова и др., ЖЭТФ **72**, 1994 (1977).