

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ В $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

**Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков, С.В.Наумов, Н.И.Солин, И.Б.Смоляк,
Е.В.Панфилова**

*Институт физики металлов Уральского отделения РАН
620219 Екатеринбург, Россия¹⁾*

Поступила в редакцию 8 июня 1998 г.

При исследовании спектров инфракрасного оптического поглощения поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) для составов с $x \leq 0.4$ ниже температуры Кюри обнаружен вклад от свободных носителей заряда. Наличие этого вклада для образцов с высоким сопротивлением является прямым доказательством существования "металлических" капель в изолирующей матрице. Оценен относительный объем "металлической" фазы.

PACS: 78.20.Dj, 78.30.Ly

Манганиты лантана, так же как другие вырожденные магнитные полупроводники и высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), относятся к материалам с термодинамически-равновесным разделением фаз [1,2]. Образование областей зарядовой и магнитной неоднородности привлекается для объяснения многих физических свойств этих материалов, однако прямые экспериментальные доказательства их существования отсутствуют. В настоящей работе для прямого обнаружения фазового разделения и оценки объема металлических (ферромагнитных) областей в антиферромагнитной матрице используются оптические методы. В отличие от магнитных и электрических методов они не требуют приложения магнитных полей, а значит, не искажают образованные области и позволяют выделить малые вкрапления "металлической" фазы на фоне изолированной матрицы.

Поликристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) были приготовлены по керамической технологии из порошков La_2O_3 , CaCO_3 и MnO_4 (все марки особо чистые материалы). Синтез образцов проходил в два этапа: отжиг при 1300°C на воздухе в течение 30 ч, затем после перетирки проводился повторный отжиг при 1300°C в течение 50 ч на воздухе. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ осуществлялся на рентгеновском аппарате ДРОН-2.0 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Полученные образцы были однофазными. Для состава с $x = 0.8$ структура элементарной ячейки орторомбическая, для остальных – кубическая со слабыми орторомбическими искажениями.

Значения температуры Кюри T_c , определялись кинк-методом по температурной зависимости намагниченности в малых магнитных полях (20–50 Э). Электросопротивление ρ на постоянном токе измерялось стандартным 4-контактным способом.

Для измерения спектров поглощения в инфракрасном (ИК) диапазоне использовалась стандартная методика подготовки образцов – прессование исследуемого порошка в прозрачной матрице CsI. Смесь твердого раствора манганита лантана и обезвоженного порошка CsI в соотношении 3:400 прессовалась под давлением 0.9 ГПа. Спектры смесей относительно чистого CsI исследовались в спектральном диапазоне

¹⁾ e-mail: magsemi@ifm.e-burg.su

0.75–35 мкм и в температурном интервале 80–293 К на автоматизированном спектрометре ИКС-21.

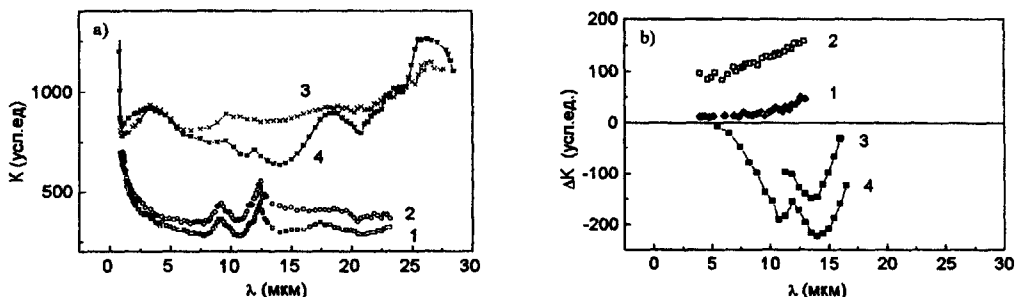


Рис.1. Спектральные зависимости поглощения (а) и разности поглощения при температурах 80 К и 293 К (b) поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: а) 1, 2 – $x = 0.2$, 3, 4 – $x = 0.8$, 1, 3 – $T = 293$ К, 2, 4 – $T = 80$ К; б) 1 – $x = 0.1$, 2 – $x = 0.3$, 3 – $x = 0.6$, 4 – $x = 0.8$

На рис.1а представлены спектры поглощения $K(\lambda)$ для составов с $x = 0.2$ и $x = 0.8$ при двух температурах. Спектры, представленные для образца с $x = 0.2$, характерны для всех составов с $x \leq 0.4$, а представленный для $x = 0.8$ спектр подобен спектру для состава с $x = 0.6$. Для всех составов со стороны малых длин волн рост поглощения обусловлен началом межзонных переходов, а при длинах волн больше 14 мкм – фоновым спектром. Две группы полос в "окне прозрачности" (MIR-bands – полосы в среднем ИК диапазоне) при 3 мкм (0.4 эВ) и 8–12 мкм (0.14–0.10 эВ) связаны с локализованными состояниями. Они были обнаружены нами и в других манганитах лантана [3].

Как известно, при охлаждении полупроводника поглощение в "окне прозрачности" уменьшается. Такая ситуация наблюдается и в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ для составов с $x = 0.8$ (рис.1а) и с $x = 0.6$. Для составов с $x \leq 0.4$ поглощение возрастает, несмотря на то, что $\rho(T)$ для составов с $x = 0.1$ и $x = 0.4$ имеет полупроводниковый ход во всем температурном диапазоне. Разность спектров, взятых при 80 К (ферромагнитная (ФМ) область) и комнатной температуре (парамагнитная (ПМ) область) $\Delta K = K_{80\text{ К}} - K_{293\text{ К}}$ показывает (рис.1б), что наиболее сильные изменения величины поглощения при понижении температуры для состава с $x \geq 0.6$ происходят вблизи минимума перед фоновым спектром при 14 мкм. Добавочное поглощение ΔK , возникающее при переходе в ФМ состояние, для составов с $x \leq 0.4$ растет при увеличении длины волны (рис.1б), что характерно для вклада свободных носителей заряда. Кривые ΔK для составов с $x = 0.2$ и $x = 0.4$ (на рис.1б не показаны) лежат чуть ниже кривой 2 для $x = 0.3$. При высоком сопротивлении образцов с $x = 0.1$ и $x = 0.4$ при 80 К (рис.2а), предполагая зарядовую однородность, объяснить появление свободных носителей невозможно. Значит, наблюдаемый рост поглощения свободными носителями происходит в отдельных областях – каплях. Это позволяет сделать вывод о том, что оптическими методами фиксируются "металлические" капли в изолирующей матрице.

Ранее нами было показано [3,4], что при переходе ПМ – ФМ меняется механизм проводимости. В ПМ состоянии проводимость осуществляется перескоками поляронов и активацией на край подвижности. Движение края подвижности при умень-

шении температуры приводит к переходу диэлектрик – металл вблизи T_c , и проводимость в ФМ области создается более подвижными зонными носителями. Смена механизмов происходит резко. Как показано в [5], в температурной зависимости коэффициента отражения монокристалла $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$, измеренного на длине волны $\lambda = 14$ мкм, наблюдается излом при температуре ниже T_c . Длина волны 14 мкм для манганитов лантана является удобной точкой для исследования температурного поведения вклада носителей заряда. Она соответствует минимуму перед фоновым спектром, и ее положение не зависит от температуры. В полупроводниках в отсутствие носителей минимум является глубоким, при увеличении концентрации носителей отражение в минимуме увеличивается. В данной работе на длине волны 14 мкм изучалась температурная зависимость поглощения, связанного с вкладом носителей заряда. Возможность использования этой длины волны обусловлена слабой зависимостью интенсивности близлежащих полос поглощения от температуры.

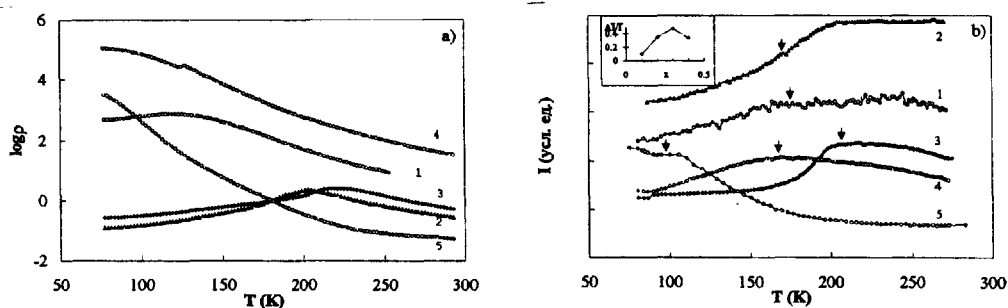


Рис.2. Температурные зависимости электросопротивления (а) и интенсивности прошедшего света (б) поликристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: 1 - $x = 0.1$, 2 - $x = 0.2$, 3 - $x = 0.3$, 4 - $x = 0.4$, 5 - $x = 0.8$. Стрелками указана температура Кюри. На вставке - относительный объем металлической фазы

На рис.2а представлены температурные зависимости удельного электросопротивления ρ , а на рис.2б – температурные зависимости интенсивности I прошедшего через образец света на длине волны 14 мкм. Для всех составов с $x \leq 0.4$ наблюдается уменьшение интенсивности прошедшего света при температурах $T < T_c$, связанное с появлением "металлического" вклада. Для состава с $x = 0.8$ вблизи T_c есть лишь отклонение от монотонной зависимости. Следует отметить, что полная корреляция между электросопротивлением и прозрачностью образцов наблюдается только для составов с $x = 0.2$ и $x = 0.3$. Несовпадение хода температурных зависимостей $\rho(T)$ и $I(T)$ для составов с $x = 0.1$ и $x = 0.4$ связано с нечувствительностью электросопротивления к изолированным металлическим каплям в непроводящей матрице. Температурное поведение $I(T)$ ниже T_c отражает, по-видимому, рост объема металлических капель. Доменное рассеяние для исследованных образцов отсутствует, что следует из совпадения температурных зависимостей $I(T)$ в магнитном поле 1 Тл и без поля.

Спад интенсивности прошедшего света при понижении температуры является наиболее резким для состава с $x = 0.3$, для других составов он затянут, что, по-видимому, связано с набором "металлических" областей с разными размерами. При низких температурах интенсивность практически не изменяется. Относительный объем "металлической" фазы оценен как отношение величины ступеньки в тем-

пературной зависимости $I(T)$ к величине интенсивности перед спадом, то есть $\Delta I/I = (I_{max} - I_{min})/I_{max}$, и представлен на вставке к рис.2. Отметим, что металлическая проводимость для состава с $x = 0.3$ при $T < T_c$ обусловлена, по-видимому, касанием "металлических" капель и образованием сквозного канала проводимости, однако островки изолирующей фазы сохраняются.

Отмеченные закономерности оптических свойств не связаны с поликристаллическостью образцов. Исследования спектров поглощения монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($T_c = 150$ К) [5] и этого монокристалла, растертого и спрессованного с CsI, также показывают увеличение поглощения при 80 К по сравнению с комнатной температурой. Электросопротивление монокристалла $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ имеет полупроводниковый ход во всем температурном интервале, кроме области 120 – 160 К, где в каплях наблюдается переход металл – диэлектрик. С "металлической" фазой связано и ферромагнитное состояние [1, 2]. Одним из доказательств этого является обнаруженный нами ранее "красный" сдвиг края поглощения в монокристалле $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, имеющий место в ферромагнитных областях [5].

Детальное рассмотрение механизма разделения фаз возможно на основе модели, развитой для ВТСП и окиси меди [6], в основе которой лежит реакция зарядового диспропорционирования. Недавно существование комплексов на основе Mn^{2+} и Mn^{4+} , возникающих в результате реакции диспропорционирования ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$), предполагалось для объяснения термоэдс и электросопротивления в поликристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [7]. С дырочными (Mn^{4+}) и электронными (Mn^{2+}) кластерами, по аналогии с оксидами меди [6], можно связать наблюдаемые МИР-полосы в спектрах поглощения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (рис.1а) при длинах волн 8 – 12 мкм и 3 мкм, соответственно. Для составов с $x = 0.6$ и $x = 0.8$ усиление полосы поглощения при 3 мкм, соответствующей переходам в электронном кластере, согласуется с отмеченным в [7] усилением электронного вклада при увеличении x .

Таким образом, оптические данные свидетельствуют о прямом наблюдении "металлических" областей в изолирующей матрице манганитов лантана и позволяют оценить их относительный объем.

Авторы благодарят Н.Г.Бибенина за полезное обсуждение, К.М.Демчука за пресование образцов.

-
1. Э.Л.Нараев, УФН **165**, 529 (1995).
 2. Э.Л.Нараев, УФН **166**, 833 (1996).
 3. Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков, А.П.Носов и др., ФТТ **39**, 1616 (1997).
 4. N.G.Bebenin, N.N.Loshkareva, Yu.P.Sukhorukov et al., Solid State Comm. **106**, 357 (1998).
 5. N.N.Loshkareva, Yu.P.Sukhorukov, B.A.Gizhevskii et al., Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 863 (1997).
 6. А.С.Москвин, Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков и др., ЖЭТФ **105**, 967 (1994).
 7. M.F.Hundley and J.J.Neumeier, Phys. Rev. **B55**, 11511 (1997).