

На правах рукописи

Кадыров Ленар Сагдатуллович

**НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА
ЗАРЯДОВО-УПОРЯДОЧЕННЫХ МАНГАНИТОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Московском Физико - Техническом Институте
(Государственный Университет)

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент **Горшунов Борис Петрович**

Официальные оппоненты:

Попова Марина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией Фурье-спектроскопии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН).

Юрченко Станислав Олегович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник УНИД, зав. лабораторией "Терагерцовая оптотехника" НОЦ "Фотоника и ИК-техника", ФГБОУ ВПО "Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана"

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Защита диссертации состоится _____ на заседании
(дата, время)

диссертационного совета Д002.063.02 при ИОФ РАН по адресу г. Москва 119991, ул. Вавилова, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН <http://www.gpi.ru/disser/compet.php> .

Автореферат разослан _____
(дата)

Ученый секретарь
диссертационного совета _____ **Макаров Вячеслав Петрович**

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и постановка задачи

Манганиты семейства $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R - редкоземельный элемент, A - щелочноземельный элемент) являются уникальными объектами, как с научной, так и с прикладной точек зрения. Можно выделить несколько моментов, обуславливающих повышенное внимание исследователей к этим соединениям: а) наличие эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС) [1]; б) богатая фазовая диаграмма [2]; в) эффект фазового расслоения [3]; г) перспективность использования магнитных и электрических свойств на практике. Уникальность манганитов обусловлена тем, что в формировании той или иной фазы участие принимают несколько подсистем: зарядовая, орбитальная, магнитная и фононная. В силу того, что величины их свободных энергий являются соизмеримыми, приложение относительно небольшого внешнего воздействия (температура, магнитное/электрическое поле, давление, ...) или индуцирование внутреннего возмущения (например замена редкоземельного иона ионом с другим радиусом) могут приводить к весьма значительным изменениям свойств этих материалов. Ярким примером такого поведения является фазовый переход из зарядово-упорядоченной (ЗУ) фазы в ферромагнитную (ФМ) фазу, при котором электронные проводящие свойства материала изменяются с диэлектрических на металлическую [4 5]. Именно конкуренция диэлектрической и металлической фаз играет ключевую роль в эффекте КМС [5].

Природа формирования разнообразных упорядоченных фаз манганитов не ясна до сих пор и проблема интерпретации механизма их стабилизации остается предметом активных дискуссий. И хотя на настоящее время предложено несколько сценариев соответствующих фазовых переходов, однако они не могут в полной мере описать их природу. Так, например, в отношении зарядового упорядочения, в нескольких семействах ЗУ-манганитов были обнаружены низкочастотные возбуждения и эффекты трансформации кристаллической решётки (возникновение сверхструктуры), природа которых интерпретировалась на основе механизма Пайерлса-Фрелиха формирования

основного диэлектрического состояния с волной зарядовой плотности. Однако, ситуация в данном случае значительно осложняется тем, что подобного рода экспериментальные данные, получаемые различными группами, являются весьма противоречивыми, и, что не менее важно, имеются экспериментальные свидетельства в пользу альтернативных механизмов образования ЗУ-состояния. Сложной и противоречивой, как в экспериментальном, так и в теоретическом плане, остается ситуация с микроскопической природой формирования фаз и с другими типами упорядочений манганитов - в их магнитной и орбитальной подсистемах. Такое состояние дел и послужило **мотивацией** к выполнению настоящей работы.

Целью настоящей работы было изучение природы зарядово-упорядоченных основных состояний и механизмов фазовых переходов в манганитах путем исследования температурного и концентрационного поведения спектров низкоэнергетических возбуждений в фононной, зарядовой и магнитной подсистемах.

В качестве **объектов исследования** были выбраны соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Несмотря на то, что эти «популярные» семейства интенсивно исследуются на протяжении уже многих лет, природа их электронных свойств остаётся во всех деталях невыясненной до сих пор. Так, например, практически неизученными остаются явления, формирующие чрезвычайно богатую фазовую диаграмму *передопированных* манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x(\text{Ca}) > 0.5$, в отличие от «недодопированных» составов, демонстрирующих эффект КМС.

Исследуемые образцы были приготовлены и охарактеризованы в рамках международного сотрудничества с научными коллективами Германии и Китая. Образцы были изготовлены в виде поликристаллов и тонких эпитаксиальных пленок.

В качестве **метода исследований** была использована одна из наиболее мощных методик современной экспериментальной физики – оптическая спектроскопия. В условиях *соразмерности* конкурирующих взаимодействий в

различных подсистемах естественно ожидать, что формирование основных состояний в рассматриваемых соединениях должно сопровождаться наличием низкоэнергетических возбуждений, как одночастичного, так и коллективного характеров. Кроме того, известно, что в манганитах, как и во многих других оксидах переходных металлов, важную роль играют эффекты межэлектронных корреляций, что приводит к образованию коллективных электронных состояний с относительно малыми энергиями связи - порядка миллиэлектронвольта или ниже [6]. Поэтому в экспериментальном отношении главный акцент при выполнении настоящей работы был сделан на спектроскопические измерения в соответствующем диапазоне частот, терагерцовом, когда энергия кванта зондирующего излучения составляет величины порядка миллиэлектронвольта - от долей мэВ до нескольких мэВ. С целью наиболее полного и всестороннего исследования динамического отклика материалов терагерцовые измерения дополнялись экспериментами на более высоких частотах с использованием инфракрасных Фурье-спектрометров. Важным моментом явилось проведение спектроскопических исследований в широком интервале температур – от комнатных до гелиевых. Измерения производились с помощью двух типов терагерцовых спектрометров - монохроматического на лампах обратной волны (интервал рабочих частот 5 - 45 см⁻¹) и импульсного с временным разрешением Menlo TeraK15 (5 - 70 см⁻¹). Инфракрасные эксперименты выполнялись с применением Фурье - спектрометра Bruker (40 - 3000 см⁻¹).

В качестве конкретных задач предполагалось:

- С применением терагерцовых и инфракрасного спектрометров выполнить измерения в широких интервалах частот, температур и концентраций спектров динамической проводимости и диэлектрической проницаемости типичных представителей зарядово-упорядоченных манганитов семейств $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (передопированные составы, $0.5 \leq x \leq 1$) и $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$), приготовленных в виде поликристаллов и эпитаксиальных плёнок.

- На основе созданного программного обеспечения провести обработку экспериментальных данных и их анализ с целью получения новой информации о природе основных состояний и механизмов соответствующих фазовых переходов в объектах исследования.

Научная новизна работы состоит в приоритетном характере результатов, представленных в разделе "Основные результаты диссертации".

Положения, выносимые на защиту.

На защиту выносятся экспериментальное обнаружение ряда эффектов в зарядовой и фононной подсистемах исследованных манганитов и их интерпретация.

1. Обнаружено, что для семейства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x(\text{Ca}) > 0.87$ температурно - частотное поведение спектров имеет металлический характер во всем использованном интервале температур, в то время как для составов с $x(\text{Ca}) < 0.87$ при переходе из парамагнитной в антиферромагнитную фазу происходит смена типа спектрального отклика с металлического на диэлектрический. В семействе $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в интервале концентраций $0.3 \leq x(\text{Ca}) \leq 0.5$ в высокотемпературной парамагнитной фазе в спектрах диэлектрического отклика выявлена дисперсия металлического типа, меняющая свой характер на диэлектрический в низкотемпературной антиферромагнитной фазе.
2. В манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с соразмерными уровнями допирования ($x = 2/3, 3/4$) на терагерцовых частотах обнаружены резонансные линии поглощения, природа которых связывается с откликом акустических фононов, приобретающих оптическую активацию за счет свертки зоны Бриллюэна из-за образования сверхструктуры в зарядово-упорядоченной фазе.
3. В зарядово-упорядоченной антиферромагнитной фазе манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с соразмерными ($x = 2/3, x = 3/4$) и близкими к соразмерной ($x = 0.7 \approx 2/3$) концентрациями кальция на терагерцовых частотах зафиксированы линии поглощения с резко асимметричной формой.

Показано, что линии поглощения представляют собой бозонные пики, т.е. возбуждения, связанные с дополнительным по отношению к дебаевскому вкладом в плотность акустических фононных состояний, приобретающим оптическую активность в результате присутствующего в поликристаллических образцах разупорядочения.

4. В манганитах семейства $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с концентрациями кальция $x(\text{Ca})=0.3 - 0.5$ обнаружена проводимость на делокализованных носителях, представляющих собой, согласно литературным данным, поляроны малого радиуса. В указанных соединениях на терагерцовых частотах обнаружены линии поглощения, природа которых связывается со штарковским расщеплением 4f - уровня иона Pr^{3+} и соответствующими электронными переходами, приобретающими оптическую активность за счет электрон-фононного взаимодействия.

Научная и практическая ценность работы

Полученные в диссертации результаты будут способствовать дальнейшему развитию представлений о природе основных состояний и о механизмах фазовых переходов в манганитах.

При выполнении работы было создано специализированное под диэлектрические измерения программное обеспечение для обработки данных, получаемых на терагерцовом спектрометре с временным разрешением; подобные программы производителями спектрометров в настоящее время не поставляются. Также было создано программное обеспечение для дисперсионного анализа широкодиапазонных спектров различных материалов и многослойных структур. Указанные программы написаны на языке C++ с использованием библиотеки Qt. К обоим пакетам открыт доступ через интернет <https://www.dropbox.com/s/hkdonw5ea9drk0t/TeraCalc.rar?dl=0>
<https://www.dropbox.com/s/htnm9jqjr8vza4g/TeraFit.rar?dl=0>

Личный вклад автора

Представленные в диссертации результаты получены автором лично, либо в соавторстве и с его участием.

Достоверность полученных результатов подтверждается их согласием с независимо полученными на нескольких спектрометрах экспериментальными данными и с теоретическими представлениями о физических свойствах манганитов. Свидетельством достоверности также является полное согласие результатов, полученных на образцах, независимо приготовленных в различных лабораториях.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах: 2-я международная конференция «Терагерцовое и микроволновое излучение: генерация, детектирование и применение» (Москва, 20-22 июня 2012 г.), The 2nd Russia – Japan – USA Symposium “The Fundamental & Applied problems of Terahertz Devices & Technologies” (RJUS TeraTech-2013, RJUS TeraTech-2015), International School and Workshop on Electronic Crystals ECRYS-2014 (Cargèse, France 2014), XXI Czech-Polish seminar “Structural and ferroelectric phase transitions”(Czech Republic, 2014), XIII Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» (2011, 2013 Московская обл.), Научная конференция Московского физико-технического института – Всероссийская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы фундаментальных и прикладных, естественных и технических наук в современном информационном обществе».(54-я, 55-я, 56-я. г. Долгопрудный), IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"(23 - 26 октября 2012 года, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва), конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления»

(2012, 2013, 2014, 2015 Институт физики высоких давлений Российской академии наук, г. Троицк, Московская обл.), конференция молодых ученых Института общей физики им. А.М. Прохорова(2014), IV Международная молодежная научная школа-конференция "Современные проблемы физики и технологий"(МИФИ 2015).

Основные диссертационные результаты опубликованы в 5 рецензируемых журналах. Список публикаций приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и двух приложений. Диссертационный материал представлен на 148 печатных страницах, включая 59 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 128 наименований.

II. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность выбранной темы, исследуемых материалов и адекватность выбранной методики исследования. Сформулирована цель работы.

В **Первой главе** описаны основные свойства редкоземельных манганитов $R_{1-x}Ca_xMnO_3$. Представлен обзор современного состояния исследований по теме работы.

В **параграфе 1.1** рассматриваются ключевые свойства манганитов. Описаны особенности перовскито-подобной структуры кристаллической решетки. Отмечается, что замещение редкоземельного иона щелочноземельным приводит к значительным изменениям структуры манганитов: появляются узлы с другим радиусом иона, происходят смещения, повороты, деформации кислородных октаэдров, возникает перезарядка ионов марганца – явления, ведущие к значительным изменениям свойств материалов. Рассматриваются механизмы формирования ферромагнитного и антиферромагнитного состояний [7], эффекты колоссального магнетосопротивления [8] и явления зарядового упорядочения [2].

В параграфе 1.2 подробно описываются свойства и особенности манганитов конкретного семейства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, исследовавшегося в диссертации. Рассматривается фазовая диаграмма этих соединений. При уровне допирования $0.5 \leq x \leq 0.87$ соединения демонстрируют формирование низкотемпературной антиферромагнитной фазы с зарядовым упорядочением. При этом происходит пространственное разделение ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} и в случае соразмерных концентраций ($x = 1/2, 2/3, 3/4$) могут образовываться страйпы [9] – области, в которых ионы марганца отстоят друг от друга в направлении a на расстояния, кратные периоду решетки. Отмечается, что возможен и другой сценарий возникновения ЗУ-фазы, когда, согласно [10], возникает сверхструктура в кристаллической решетке с волновым вектором, плавно зависящим от уровня допирования: $\mathbf{q} = (1-x)\mathbf{a}^*$ (\mathbf{a}^* - волновой вектор обратной решетки в направлении a), и в общем случае являющимся несоразмерным с периодом исходной решетки. Детальная микроскопическая модель механизма зарядового упорядочения не развита до сих пор. В данном параграфе рассматривается одна из моделей образования ЗУ фазы, предполагающая наличие перехода Пайерлса-Фрелиха с образованием волны зарядовой плотности. Отмечается, что в ряде работ были обнаружены низкочастотные линии поглощения на энергиях 2 - 3 мэВ [11], которые трактовались авторами как отклик конденсата волны зарядовой плотности. В литературе, однако, такая интерпретация рассматривается как неоднозначная.

В параграфе 1.3 подробно описываются свойства и особенности манганитов семейства $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ – второго семейства, исследованного в диссертации. Приводится фазовая диаграмма этих соединений. Примечательно, что это семейство не демонстрирует наличия ферромагнитной фазы при любых уровнях допирования. Для концентраций $0.3 \leq x(\text{Ca}) \leq 0.75$ и при низких температурах стабилизируется антиферромагнитная зарядово-упорядоченная фаза [12]. При уровне допирования 0.5 образуется фаза со структурой спинов SE (ориентация спинов представляет собой смесь ориентаций типа C и типа E) [13], которая, как показали данные по нейтронной дифракции, остается стабильной во всей зарядово-упорядоченной области фазовой диаграммы

манганитов данного семейства. Дополнительные заряды при $x \neq 0.5$ могут выступать как дефекты.

В **Главе II** описаны методы приготовления и характеристики образцов, методики спектральных измерений и обработки получаемых данных. В **параграфе 2.1** описан принцип работы монохроматического терагерцового спектрометра на лампах обратной волны. Важным достоинством этого прибора является возможность измерений коэффициента пропускания $Tr(\nu)$ и фазы $\varphi(\nu)$ для плоскопараллельных образцов. Это позволяет напрямую вычислить спектры динамической проводимости $\sigma(\nu)$ и диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\nu)$, не привлекая дополнительные соотношения типа Крамерса-Кронига. Важно отметить, что прибор также позволяет при необходимости проводить измерения спектров коэффициента отражения $R(\nu)$.

В **параграфах 2.2 и 2.3** описывается принцип действия и схема измерений на импульсном терагерцовом спектрометре с временным разрешением. Описаны основные характеристики терагерцовых антенн и требования к ним. Обсуждаются методы анализа получаемых спектров. Обсуждается процедура вычисления и развертки фазы. Приведены основные методы предварительной обработки данных и решения нелинейных уравнений для вычисления материальных параметров. В приложении 1, в конце диссертации, приводится краткое описание созданной в процессе работы над диссертацией программы *TeraCalc*, которая предназначена для обработки данных, полученных на терагерцовом спектрометре с временным разрешением. Необходимость создания программы диктовалась отсутствием аналогов.

Параграф 2.4 посвящен описанию принципа работы стандартного инфракрасного Фурье-спектрометра. Приведены основные преимущества Фурье-спектрометра по сравнению с дисперсионными приборами.

В **параграфе 2.5** рассматриваются методы анализа инфракрасных спектров, получаемых на Фурье-спектрометрах. Подчеркивается, что в отличие от терагерцовых спектрометров Фурье-спектрометры не позволяют напрямую вычислить спектры материальных параметров исследуемого материала. Описывается метод преобразования Крамерса-Кронига коэффициента

отражения и метод дисперсионного анализа. Обсуждаются достоинства применённого в работе над диссертацией совместного дисперсионного анализа спектров коэффициента отражения, полученных на Фурье-спектрометре, и спектров материальных параметров, напрямую полученных на терагерцовых спектрометрах. В приложении 2, в конце диссертации, приводится краткое описание созданной в процессе работы над диссертацией программа *TeraFit*, оптимизированная для совместного дисперсионного и Крамерс-Крониг-анализа терагерцовых и инфракрасных спектров электродинамических параметров материалов и структур.

В **параграфе 2.6** описываются методики приготовления и характеристики образцов манганитов семейств $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Материалы семейства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ получались и исследовались в виде тонких эпитаксиальных пленок, нанесенных на диэлектрическую (MgO) подложку, а также в виде поликристаллов (керамик) с размером зерен 1 - 2 микрометра. Впервые были получены и исследованы также "свободно висящие" (free-standing, на скотче) пленки манганитов этого семейства; целью при этом было выявить возможное наличие слабоинтенсивных инфракрасных линий поглощения путём измерения не отражения, а пропускания в условиях отсутствия значительного поглощения на фонах подложки. Образцы $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ исследовались в виде поликристаллов. Высокое качество всех образцов подтверждалось с помощью рентгеноструктурного анализа, свидетельствовавшего о том, что полученные данные могут быть проинтерпретированы в рамках пространственной группы Pnma без дополнительных примесных фаз. Дополнительная характеристика выполнялась путём измерения температурных зависимостей теплоёмкости.

В **Главе III** изложены основные экспериментальные результаты, полученные в рамках диссертационной работы для манганитов семейства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ передопированных составов, $x(\text{Ca}) > 0.5$. В **параграфе 3.1** рассматриваются измеренные инфракрасные - терагерцовые спектры проводимости и диэлектрической проницаемости и анализируются механизмы проводимости манганитов данного семейства. Так, для соединения CaMnO_3

показано, что при низких температурах спектр отражения имеет типичный диэлектрический характер. Низкочастотная часть динамической проводимости при самой низкой, гелиевой температуре $T=5$ К, пропорциональна квадрату частоты, что характерно для низкочастотной части более высокочастотных фононов. При частотах ниже 20 см^{-1} в спектрах была зафиксирована спектральная компонента, вызванная вкладом от делокализованных носителей заряда, которые еще полностью не "вымерзли" при рассматриваемых температурах. При уровнях допирования $0.87 \leq x(\text{Ca}) < 1$ установлено, что на самых низких частотах, на которых отсутствует отклик решеточных фононных линий, спектры имеют металлический характер: коэффициент отражения возрастает с понижением частоты (поведение в пределе Хагена-Рубенса), а проводимость и диэлектрическая проницаемость практически не зависят от частоты, что свидетельствует в пользу друдевского механизма проводимости в низкочастотном пределе (рабочие частоты ниже частоты релаксации носителей заряда). Таким образом, установлено, что при всех исследованных температурах электрический транспорт в образцах с концентрациями $0.87 \leq x(\text{Ca}) < 1$ определяется делокализованными носителями заряда. В данном параграфе также продемонстрировано, что качественно иное спектральное поведение наблюдается в образцах с более низкими концентрациями кальция, $0.5 < x(\text{Ca}) < 0.87$. Спектральный отклик для таких составов демонстрирует наличие низкотемпературной диэлектрической, зарядово-упорядоченной фазы. Выявлено, что для манганитов с уровнями допирования $x(\text{Ca}) = 0.5$ и 0.6 (Рис. 1) при нагревании наблюдается переход от квадратичной дисперсии терагерцовой проводимости к дисперсии моттовского типа $\sigma \sim \nu^{0.8}$ [14]. Т.е. при нагревании становится существенным динамический вклад от проводимости по локализованным состояниям.

В параграфе 3.2 обсуждается природа низкочастотных резонансных линий поглощения, обнаруженных на частотах ниже 100 см^{-1} в образцах с уровнями допирования $0.5 \leq x(\text{Ca}) \leq 0.85$. Такие линии, измеренные для состава $x=0.6$, отмечены овалом на Рис. 1. Установлено, что эти резонансы представляют собой так называемые фолдированные фононы, т.е. их

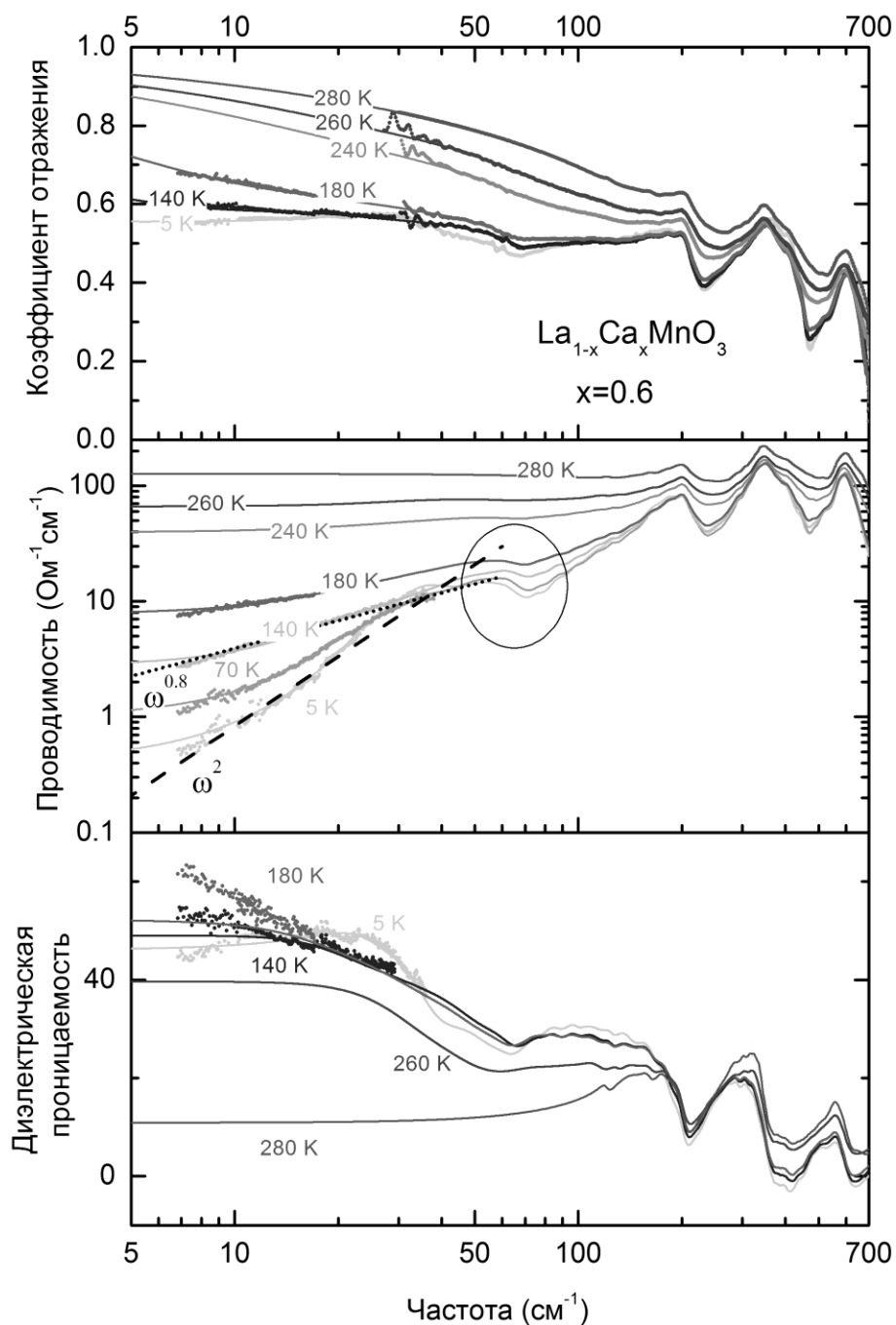


Рис. 1. Зависимости коэффициента отражения, динамической проводимости и диэлектрической проницаемости (действительная часть) поликристаллического образца манганита $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ от частоты в терагерцовом и инфракрасном диапазонах частот, измеренные при различных температурах. Овалом обозначены поглощения, связанные с фолдированными фононами. Точки – прямые измерения на терагерцовых частотах, сплошные линии – результат обработки данных с помощью модели. Пунктирными и точечными линиями показаны, соответственно, зависимости, обусловленные низкочастотными фонными «хвостами» и откликом, связанным с проводимостью по локализованным состояниям.

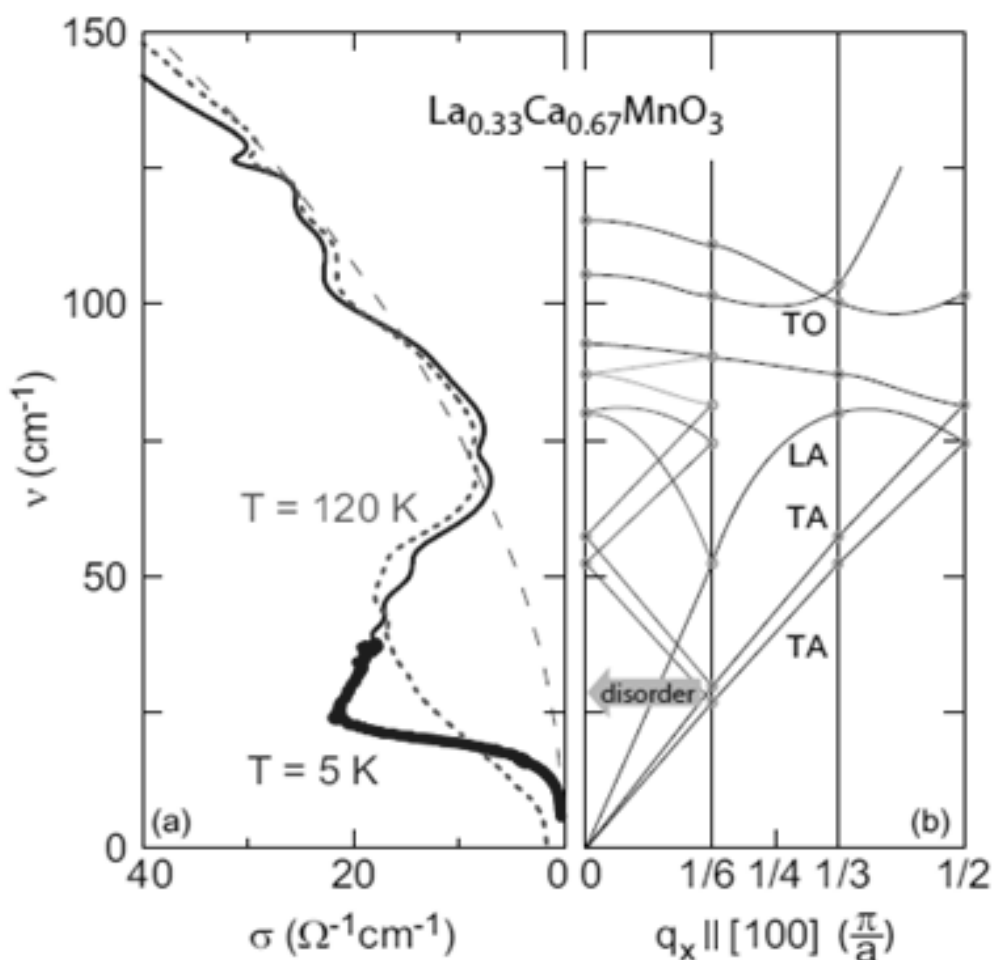


Рис. 2. (а) Спектры динамической проводимости соединения $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$, измеренные при температурах 5 К и 120 К. Штрихованной линией показана зависимость $\sigma \sim \nu^2$ (низкочастотные фоновые "хвосты"). (b) Дисперсия продольных акустических (LA) и поперечных акустических (ТА) и оптических (ТО) фоновых мод в кристалле CaMnO_3 . Для состава с $x = 2/3 \approx 0.67$ зона Бриллюэна свёртывается в три раза. Стрелкой показана оптическая «активация» (вследствие разупорядочения) акустических фононов в районе наинизших по энергии особенностей ван Хова [15].

происхождение связано с оптической активацией акустических фононов вследствие свертки (folding) зоны Бриллюэна из-за образования в зарядово-упорядоченной фазе сверхструктуры в кристаллической решётке.

На Рис. 2. схематично показан процесс активации фолдированных фононов для манганита состава $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$. В данном случае ($x=2/3$) зона Бриллюэна сворачивается в три раза, и оптическая активация акустических ветвей должна происходить, соответственно, на частотах вблизи 50 см^{-1} и 75 см^{-1} . В экспериментальных спектрах динамической проводимости

действительно можно наблюдать линии поглощения на этих частотах. Важно отметить, что такие поглощения наблюдаются только в составах, которые находятся в фазе зарядового упорядочения и отсутствуют в манганитах в фазе со скошенной антиферромагнитной фазой. Далее в параграфе приводятся аргументы в пользу фолдированной природы наблюдаемых линий поглощения: а) их частоты хорошо совпадают с положениями фолдированных фононов, предполагаемых сверткой зоны Бриллюэна; б) поглощения исчезают при высоких температурах, когда нет ЗУ фазы и, соответственно, нет сверхструктуры в кристаллической решетке; в) поглощения слабые, по сравнению с "обычными" фононными резонансами.

В параграфе 3.3 описываются известные экспериментальные наблюдения и предлагаемые модели бозонного пика – эффекта дополнительного, по отношению к дебаевскому (пропорциональному квадрату частоты) вклада в поглощение неупорядоченных сред от акустических фононов. На основе представленной информации в следующем параграфе проводится интерпретация природы обнаруженных в семействе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ асимметричных линий поглощения.

Параграф 3.4 посвящен описанию обнаруженных низкочастотных асимметричных линий поглощения в терагерцовых спектрах манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (Рис.2а, Рис.3). Здесь же приводятся аргументы в пользу того, что наблюдаемые резонансы представляют собой бозонные пики:

1. Резко асимметричная форма спектра поглощения, которая не может быть описана в рамках модели Лорентца, но схожа с типичным видом спектра плотности фононных состояний.
2. Поглощение возникает одновременно с формированием "свернутой" зоны Бриллюэна и, соответственно, с возникновением сопутствующей свертке сингулярности ван Хова.
3. Поглощение сильнее выражено в более разупорядоченных поликристаллах по сравнению с менее разупорядоченными эпитаксиальными пленками.

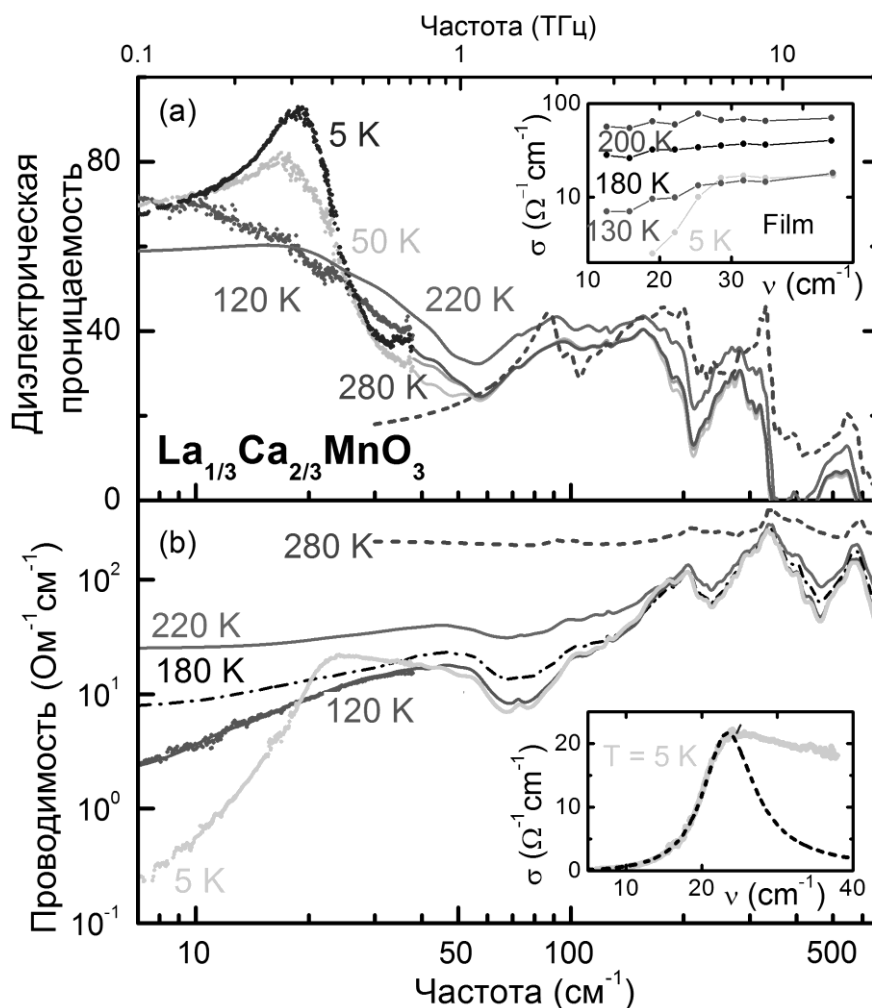


Рис. 3. Спектры диэлектрической проницаемости (действительная часть, а) и динамической проводимости (b) керамического образца манганита $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ при различных температурах. На вставках представлены проводимость пленочного образца (панель а) и проводимость керамического образца (панель b) в линейном масштабе. Пунктиром на вставке панели b показан пример обработки резонанса с помощью модели Лорентциана.

4. Поглощение располагается в районе наиболее низкоэнергетической сингулярности ван Хова, в согласии с теоретическими представлениями.
 5. Поглощение возникает в образцах с соразмерным уровнем допирования, влекущими возникновение сверхструктуры в кристаллической решетке.
 6. Поглощение чётко наблюдается в спектрах комбинационного рассеяния.
- Далее следуют выводы к главе III.

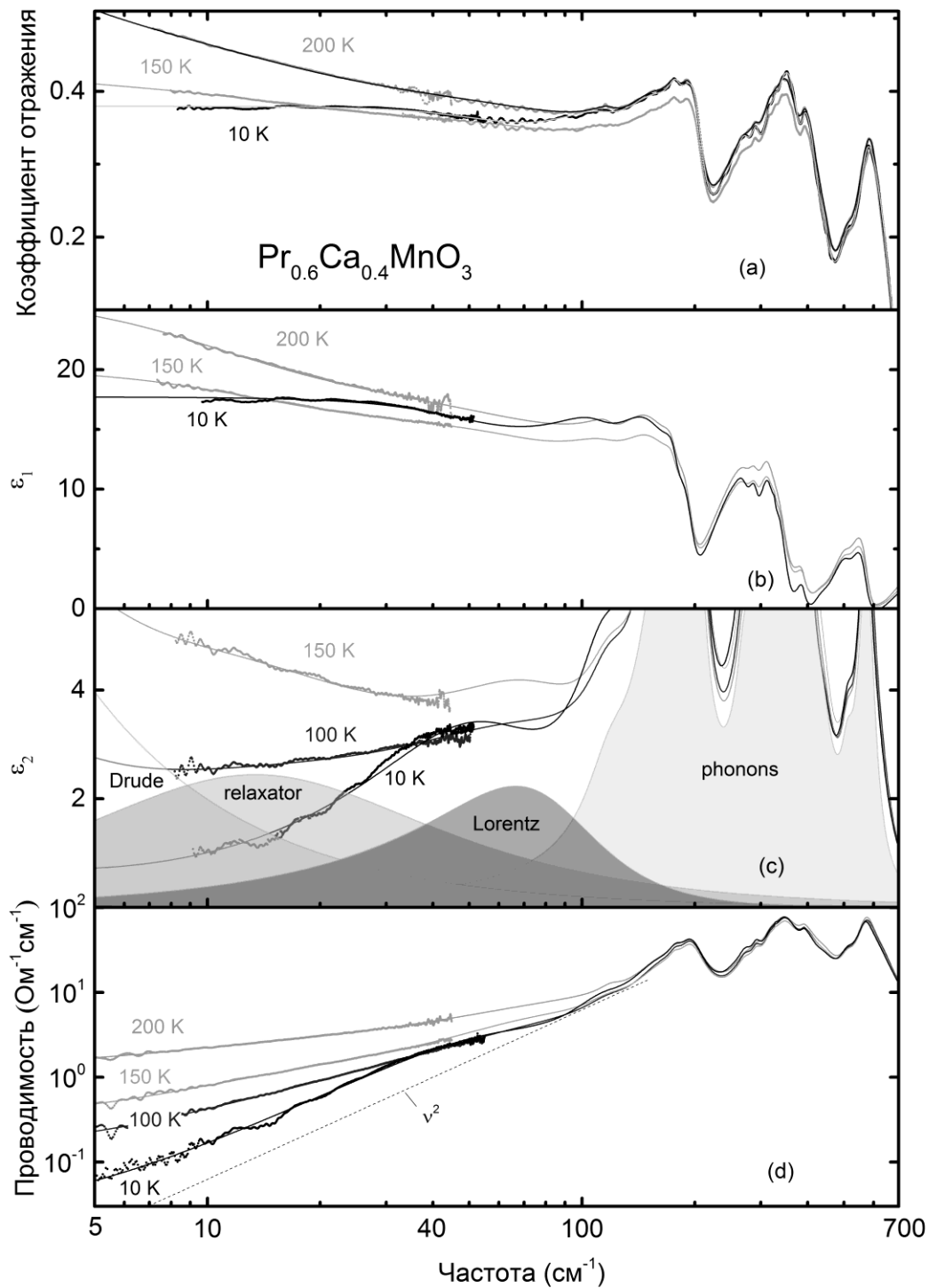


Рис. 4. Спектры коэффициента отражения, мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости и динамической проводимости манганита $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, измеренные при различных температурах. Точки – прямые измерения на терагерцовых частотах, линии – описание с помощью аддитивной модели, учитывающей вклады от различных механизмов дисперсии – фононного, релаксационного, друдевского и низкочастотного резонансного (панель с). Линия v^2 демонстрирует вклад от низкочастотного фононного "хвоста".

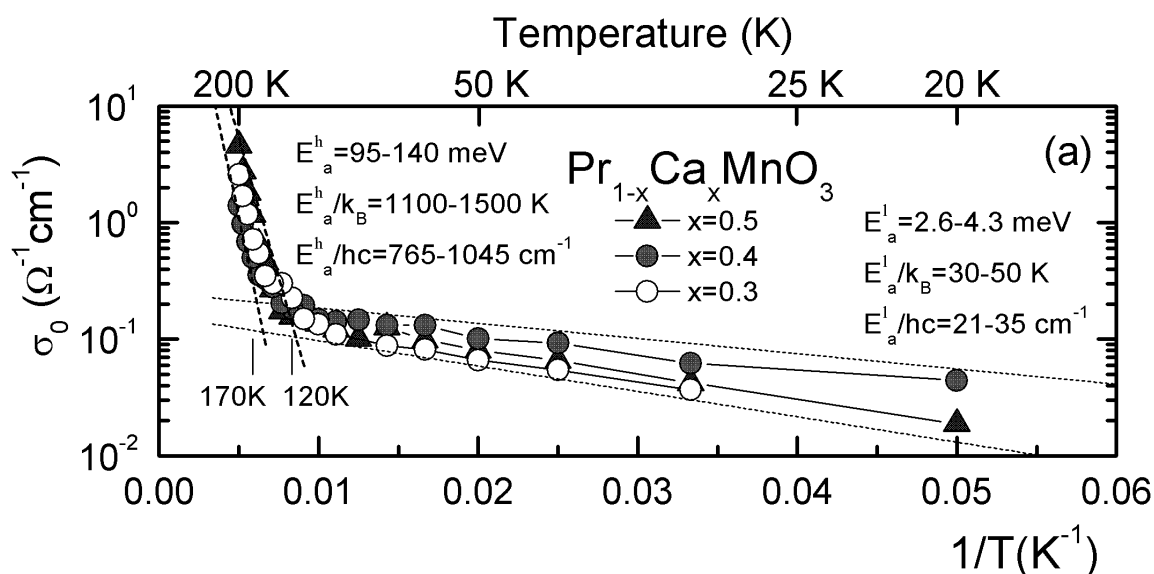


Рис. 5. Зависимость статической проводимости от обратной температуры. Данные получены с помощью модельной обработки инфракрасных и терагерцовых спектров поликристаллических манганитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Из графика видно, что есть два режима с энергиями активации 95-140 мэВ и 2.6-4.3 мэВ.

В **Главе IV** представлены основные экспериментальные результаты, полученные в работе и посвящённые исследованию механизмов проводимости и природы низкоэнергетических возбуждений манганитов семейства $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. В **параграфе 4.1** анализируются измеренные терагерцовые и инфракрасные спектры исследуемых материалов. Показано, что низкочастотная динамика определяется четырьмя спектральными вкладами, Рис. 4. При частотах выше 100 cm^{-1} доминирует вклад от фононов, которые описываются с помощью аддитивных лорентцевских вкладов. На частотах в интервале $40 - 60 \text{ cm}^{-1}$ в работе были обнаружены дополнительные резонансные линии поглощения. Установлено также присутствие в спектрах спектрального (друдевского) вклада от делокализованных носителей заряда и релаксационного возбуждения.

В **параграфе 4.2.** обсуждается природа возникновения друдевской и релаксационной спектральных компонент. В отношении первой установлено, что манганитам данного семейства присущи два режима проводимости на

делокализованных носителях: с энергией активации $E_a^{HT}=95-140$ мэВ при высоких температурах (high temperatures), $T>120-170$ К, и $E_a^{LT}=2.6-4.3$ мэВ при низких температурах (low temperatures), $T<120-170$ К. Показано, что значительное изменение при температурах 120-170 К активационной энергии связано с установлением при низких температурах магнитного упорядочения

Рис. 5.

В параграфе 4.3 обсуждается природа линий поглощения, обнаруженных на терагерцовых частотах в районе $40-60$ см⁻¹. Электронная конфигурация трехвалентного празеодима представлена как $Pr^{3+}(4f^2)$. В кристаллическом поле электронные уровни расщепляются на штарковские компоненты. Показано, что поглощения на частотах $40-60$ см⁻¹ связаны с колебательными переходами в комплексе "редкоземельный ион - лиганд", когда электронные переходы между термами иона Pr^{3+} взаимодействуют с акустическими фононами за счет электрон - фононного взаимодействия. Далее следуют выводы к главе IV.

В качестве заключения приводятся основные выводы диссертационной работы. Далее следует список использованной литературы. В приложении 1 приводится краткое описание вышеупомянутой программы *TeraCalc*. В приложении 2 приводится краткое описание программы *TeraFit*.

III. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. В интервале частот от нескольких обратных сантиметров до 700 см⁻¹ и при температурах от комнатных до гелиевых впервые выполнены измерения спектров проводимости и диэлектрической проницаемости передопированных манганитов семейства $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ с концентрациями кальция $x(Ca)=0.5 - 1.0$ с шагом от 0.02 до 0.1 и манганитов семейства $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ с концентрациями кальция $x(Ca)=0.3 - 0.5$ с шагом 0.05 . Спектральные измерения и обработка данных выполнены на основе созданных специализированных пакетов программ.

2. Для семейства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ продемонстрировано качественно различное температурное поведение спектров для составов $x(\text{Ca}) > 0.87$ и $x(\text{Ca}) < 0.87$. Соединения с $x(\text{Ca}) > 0.87$ проявляют металлический характер проводимости во всём интервале температур, как в парамагнитной, так и в скошенной антиферромагнитной фазах, в то время как для составов с $x(\text{Ca}) < 0.87$ при переходе из парамагнитной в антиферромагнитную фазу наблюдается смена типа проводимости с металлического на диэлектрический. Для семейства $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ установлено, что в интервале концентраций $0.3 \leq x(\text{Ca}) \leq 0.5$ терагерцовые - инфракрасные спектры проявляют дисперсию металлического типа в высокотемпературной парамагнитной фазе и дисперсию диэлектрического типа в низкотемпературной антиферромагнитной фазе.
3. В зарядово-упорядоченной фазе соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с соразмерными концентрациями кальция ($x=2/3$, $x=3/4$) на терагерцовых частотах обнаружены резонансные линии поглощения. Показано, что природа линий связана с акустическими фононами, приобретающими оптическую активность в результате «свёртки» зоны Бриллюэна вследствие возникновения сверхструктуры в кристаллической решётке, индуцированной зарядовым упорядочением.
4. При температурах ниже 100 К в зарядово-упорядоченной и антиферромагнитной фазе соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с соразмерными ($x=2/3$, $x=3/4$) или близкой к соразмерной ($x=0.7 \approx 2/3$) концентрациями кальция в области частот, соответствующих наиболее низкочастотным сингулярностям ван Хофа «свёрнутых» зон Бриллюэна, надёжно зафиксированы линии поглощения с резко асимметричной формой. Показано, что природа линий не может быть связана с откликом конденсата волны зарядовой плотности, как считается в ряде недавних публикаций. Установлено, что линии поглощения представляют собой бозонные пики, т.е. возбуждения, связанные с дополнительным по отношению к дебаевскому вкладом в плотность акустических фононных

состояний, приобретающим оптическую активность в результате присутствующего в поликристаллических образцах разупорядочения. Данный результат свидетельствует о необходимости учёта эффектов разупорядочения при исследовании низкоэнергетической динамики передопированных манганитов.

5. В манганитах семейства $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с концентрациями кальция $x(\text{Ca})=0.3 - 0.5$ в области терагерцовых частот обнаружено присутствие трёх механизмов дисперсии, а именно:

а) вклада в проводимость друдевского типа на делокализованных носителях, представляющих собой, согласно литературным данным, поляроны малого радиуса. Установлено, что величина проводимости изменяется с температурой по активационному закону с изменением энергии активации от 95 - 140 мэВ в высокотемпературной парамагнитной фазе до 2.6-4.3 мэВ в низкотемпературной антиферромагнитной фазе;

б) возбуждений релаксационного типа, природа которых связывается с зарядовым упорядочением поляронов малого радиуса, взаимодействующих с локализуемым потенциальным рельефом, происхождение которого может быть связано с решёточными искажениями за счет изгиба линий связи Mn-O-Mn, либо с наличием дефектов и границ зерен в поликристалле;

в) линий поглощения на частотах $40 - 60 \text{ см}^{-1}$, природа которых связывается со штарковским расщеплением электронов 4f - уровня иона Pr^{3+} и соответствующими электронными переходами, приобретающими оптическую активность за счет электрон-фононного взаимодействия.

IV. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Kadyrov L.S.**, Zhang T., Zhukova E.S., Anzin V.B., Trotsenko V.G., Torgashev V.I., Dressel M., Gorshunov B.P. Bandlike electrical transport in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manganites // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 93. — P. 184303.
2. **Kadyrov L.S.**, Zhukova E.S., Torgashev V.I., Gorshunov B.P., Prokhorov A.S., Motovilova E.A., Fischgrabe F., Moshnyaga V., Zhang T., Kremer R., et al. Terahertz-infrared spectroscopy of overdoped manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // *Physica B: Condensed Matter*. — 2015. — Vol. 460. — P. 199-201.
3. **Kadyrov L.S.**, Gorshunov B.P., Zhukova E.S., Torgashev V.I., Prokhorov A.S., Motovilova E.A., Fischgrabe F., Moshnyaga V.T., Zhang T., Kremer R.K., et al. Terahertz - infrared electrodynamics of overdoped manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // *Phase Transitions*. — 2014. — Vol. 87. — No. 10-11. — P. 1050-1059
4. Gorshunov B.P., Zhukova E.S., Torgashev V.I., **Kadyrov L.S.**, Motovilova E.A., Fischgrabe F., Moshnyaga V., Zhang T., Kremer R., Pracht U., Zapf S., Dressel M. Boson peak in manganites // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2014. — Vol. 486. — No. 1. — P. 012001.
5. Gorshunov B., Zhukova E., Torgashev V.I., **Kadyrov L.S.**, Motovilova E.A., Fischgrabe F., Moshnyaga V., Zhang T., Kremer R., Pracht U., Zapf S., Dressel M. Boson peak in overdoped manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87. — P. 245124.

Цитированная литература

1. von Helmolt R., Wecker J., Holzapfel B., Schultz L., Samwer K. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films // *Physical Review Letters*. — 1993. — Vol. 71. — P. 2331-2333.
2. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов // *ФНТ*. — 2000. — Т. 26. — № 3. — С. 231-261.

3. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation // *Physics Reports*. — 2001. — Vol. 344. — No. 1-3. — P. 1-153.
4. Ding J.F., Jin K.X., Zhang Z., Wu T. Dependence of negative differential resistance on electronic phase separation in unpatterned manganite films // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Vol. 100. — P. 062402.
5. Zhang F.H., Huang Z., Gao G.Y., Chen P.F., Wang L.F., Tan X.L., Wu W.B. Anisotropic-strain-induced antiferromagnetic-insulating state with strong phase instability in epitaxial $(\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 96. — No. 6. — P. 062507.
6. Dressel M., Gruner G. *Electrodynamics of Solids*. Cambridge University Press, 2002. — 488 pp.
7. Zener C. Interaction Between the d Shells in the Transition Metals // *Physical Review*. — 1951. — Vol. 81. — P. 440-444.
8. Schiffer P., Ramirez A.P., Bao W., Cheong S.W. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // *Physical Review Letters*. — 1995. — Vol. 75. — P. 3336-3339.
9. Chen C.H., Cheong S.W., Hwang H.Y. Charge-ordered stripes in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with $x>0.5$ (invited) // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 81. — No. 8. — P. 4326-4330.
10. Wang R., Gui J., Zhu Y., Moodenbaugh A.R. Distinguishing between the bi-stripe and Wigner-crystal model: A crystallographic study of charge-ordered $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 61. — P. 11946-11955.
11. Nucara A., Maselli P., Calvani P., Sopracase R., Ortolani M., Gruener G., Guidi M.C., Schade U., Garcia J. Observation of Charge-Density-Wave Excitations in Manganites // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101. — P. 066407.
12. Jirak Z., Krupicka S., E Simsa Z., Dlouha M., Vratislav S. Neutron diffraction study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1985. — Vol. 53. — No. 1. — P. 153-166.

13. Kaplan T.A., Mahanti S.D. *Physics of Manganites*. Boston, MA: Springer US, 2002. — 296 pp.
14. Mott N.F., Davis E.A. *Electronic Processes in Non-crystalline Solids*. Oxford University Press, 1971. — 465 pp.
15. Taraskin S.N., Loh Y.L., Natarajan G., Elliott S.R. Origin of the Boson Peak in Systems with Lattice Disorder // *Physical Review Letters*. — 2001. — Vol. 86. — P. 1255-1258.