

Естественные среды с отрицательным показателем преломления: перспективы сложных окислов переходных металлов (Обзор)

Е.Л. Фертман, А.Б. Безносков

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: fertman@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 19 июля 2010 г., после переработки 1 декабря 2010 г.

Рассмотрены возможности перовскитоподобных соединений с эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС) и некоторых других сложных окислов обладать естественным отрицательным показателем преломления (ОПП). Проанализированы также характеристики физических свойств этих соединений с точки зрения создания на их основе перестраиваемых метаматериалов. В частности, интерес представляют управляемые посредством изменения температуры и магнитного поля первородные фазовые превращения в окислах со структурой перовскита или шпинели, ведущие к нанофазным расслоенным состояниям, используя которые можно влиять на свойство отрицательного преломления. Рассмотрены управляемые магнитным полем метаматериалы с использованием КМС окислов в качестве граничной ОПП среды фотонного кристалла.

Розглянуто можливості перовскітоподібних сполук з ефектом колосального магнітоопору (КМО) і деяких інших складних окислів мати природний негативний показник заломлення (НПЗ). Проаналізовано також характеристики фізичних властивостей цих сполук з погляду створення на їхній основі метаматеріалів, що переналаштовуються. Зокрема, інтерес представляють керовані за допомогою зміни температури й магнітного поля первородні фазові перетворення в окислах зі структурою перовскіта або шпінелі, що ведуть до нанофазних розшарованих станів, використовуючи які можна впливати на властивість негативного заломлення. Розглянуто керовані магнітним полем метаматеріали з використанням КМО окислів у якості граничного НПЗ середовища фотонного кристалла.

PACS: 78.20.Ci Оптические константы (включая показатель преломления, комплексную диэлектрическую константу, поглощение, коэффициенты отражения и пропускания, излучательную способность);

41.20.Jb Распространение электромагнитных волн, распространение радиоволн;

75.47.Gk Колоссальное магнитосопротивление;

75.47.Lx Магнитные окислы.

Ключевые слова: метаматериалы, отрицательный показатель преломления, левые среды, окислы, магнитосопротивление.

Содержание

1. Введение	722
2. КМС соединения и поиск левых сред	723
2.1. Свойства систем $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	723
2.2. Эксперименты с соединениями $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	723
2.3. Некоторые другие перовскитоподобные манганиты как возможные среды с отрицательным преломлением	726
2.4. Низкотемпературное фазовое расслоение как характерная особенность КМС окислов	728

3. Магнетит Fe ₃ O ₄ в области перехода Вервея.....	729
4. Магнитный полупроводник In _{2-x} Cu _x O ₃	730
5. Слоистые сверхпроводники.....	731
6. Перестраиваемые метаматериалы.....	731
7. Выводы.....	732
Приложение.....	732
Литература.....	733

1. Введение

Электромагнитные свойства материалов могут быть описаны двумя параметрами — диэлектрической проницаемостью ϵ и магнитной проницаемостью μ . Если значения ϵ и μ известны, то преломление электромагнитной волны на границе двух сред определяется показателем преломления $n = \pm\sqrt{\epsilon\mu}$. Распространение волны возможно, если ϵ и μ вместе положительны или вместе отрицательны. Второй случай — экзотический: в материале с отрицательным преломлением (МОП) фаза электромагнитной волны распространяется в направлении, противоположном потоку энергии. Около сорока лет назад В. Веселаго первым показал теоретически, что свет будет преломляться отрицательно на границе между материалом с отрицательным показателем преломления (ОПП) и нормальным материалом с положительным показателем преломления (в первом случае $n = -\sqrt{\epsilon\mu}$ с одновременно отрицательными ϵ и μ , во втором — $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ с одновременно положительными ϵ и μ) [1]. Работа Веселаго долгое время не привлекала внимания, поскольку таких материалов с отрицательным показателем преломления (в отсутствие приложенного внешнего магнитного поля) не было найдено в природе, что делало отрицательное преломление (ОП), по-видимому, невозможным для наблюдения. Большинство диэлектриков обладают только положительной ϵ . Диэлектрическая проницаемость металлов отрицательна ниже плазменной частоты, так что в них может выполняться условие $\epsilon < 0$ даже для видимого света (учет рассеяния носителей тока несколько понижает граничную частоту эффекта, см., например, Приложение). Но магнитная проницаемость известных магнитных материалов становится частотно-независимой и достигает единицы уже выше терагерцевых частот [3]. Плазменную частоту можно сдвинуть вниз в микроволновую область, заменив сплошной металл средой из стержней, но на знаке μ это не отразится (величина остается положительной) [3]. В некоторых ферромагнитных материалах можно получить отрицательную μ в микроволновой области, но найти естественный материал, демонстрирующий $\mu < 0$ выше терагерцевых частот, не просто. Для достижения отрицательной μ на высоких частотах и одновременно отрицательной ϵ созданы новые искусственные материалы, известные как метаматериалы. Основная идея метаматериалов состоит в конструировании искусст-

венных структур на основе малоразмерных элементов (обычно наномасштабных размеров) так, чтобы геометрические размеры этих элементов и расстояния между ними были много меньше длины электромагнитной волны. Тогда для электромагнитной волны такой метаматериал можно рассматривать как сплошную «эффективную среду». Впервые отрицательное преломление, предложенное Веселаго, было экспериментально подтверждено в микроволновой области в 2001 году [4]. Но было необходимо разработать метаматериалы с отрицательным показателем преломления для оптических частот. В последние годы наблюдается быстрый прогресс в области конструирования метаматериалов (см., например, [5]). Много усилий было посвящено созданию и расширению функциональности метаматериалов для гигагерцевой [6,7], терагерцевой [8–10] и оптической областей частот [11–14], и был достигнут большой прогресс в этой области. К достоинствам метаматериалов относится исключительная возможность «выкраивать» макроскопические свойства путем подходящего выбора и расположения их структурных элементов [15]. Большинство известных применений ОПП материалов относится к «плащам-невидимкам» [16,17] и суперлинзам [18], позволяющим получить разрешающую способность изображения за дифракционным пределом, и которые могут быть сделаны с плоской поверхностью [19–21]. Таким образом, поиск магнитных систем с отрицательным μ вплоть до оптических частот остается актуальной задачей.

Наблюдается тенденция к расширению круга методик изучения ОПП сред. Например, недавно сообщалось о наблюдении плазмонно-усиленного магнитооптического эффекта Керра в магнитофотонном кристалле [22].

Необходимо отметить, что искусственные среды, обладающие отрицательным показателем преломления (метаматериалы), являются неоднородными. Однородные среды по сравнению с этими конструкциями, очевидно, не должны бы приводить к потерям, обусловленным неоднородностями, и должны бы быть много проще в изготовлении [23].

Обычно считается, что ОПП не наблюдается в природе. Поэтому метаматериалы [4,24], многослойные системы [14,25] и фотонные кристаллы [26,27] и были предложены в качестве МОП. Однако недавно было показано экспериментально, что естественные МОП

(заметим, что среды с отрицательными ϵ и μ также называют левыми [1,28]) существуют, по крайней мере при гигагерцевых частотах, в манганитах с колоссальным магнитосопротивлением (КМС), и $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ был продемонстрирован в качестве примера [29]. Также наблюдалось поведение с отрицательным показателем преломления допированного стронцием лантанового КМС манганита $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ в миллиметровой области волн [6]. На основе теоретического анализа были предсказаны выраженные ОПП свойства магнитного полупроводника $\text{In}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ в области 10,48 ТГц [23].

В данной статье мы даем краткий обзор главным образом однородных ОПП материалов на основе сложных окислов.

2. КМС соединения и поиск левых сред

Соединения системы $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (R и M — редкоземельный и двухвалентный элементы соответственно), обладающие колоссальным магнитосопротивлением, относятся к семейству сложных окислов со смешанной валентностью, кристаллизующихся в перовскитоподобные структуры. Для этих сильно коррелированных систем характерно многообразие магнитотранспортных и структурных свойств как функций температуры, магнитного поля, легирования [30–33]. Уникальные свойства КМС соединений обусловлены сильной взаимосвязью подсистем, определяющих решеточные, магнитные и транспортные характеристики. При некоторых значениях электронного допирования, обычно $x = 0,2–0,5$, эти соединения являются ферромагнетиками с металлическим характером проводимости при низких температурах, тогда как при высоких температурах поведение их проводимости соответствует полупроводниковому типу. Переход металл–диэлектрик между этими двумя состояниями существенно связан с магнитным упорядочением в системе: температура такого перехода совпадает с температурой Кюри T_C . Наибольшая величина КМС эффекта наблюдается вблизи значения $x = 0,33$ интервала концентраций двухвалентного металла. Температура фазового перехода T_C может быть изменена сменой допирующего элемента M или (и) его концентрации [33,34].

Конструктивная идея в рассматриваемом вопросе состоит в том, чтобы попытаться получить хороший металл, который имеет отрицательную диэлектрическую проницаемость и одновременно является ферромагнетиком с отрицательной магнитной проницаемостью вблизи магнитного резонанса в нужной спектральной области.

2.1. Свойства систем $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Манганит $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, обладающий колоссальным магниторезистивным эффектом, испытывает фазовый переход парамагнитный диэлектрик–ферромагнитный металл при температуре $T_C \sim 250$ К [30].

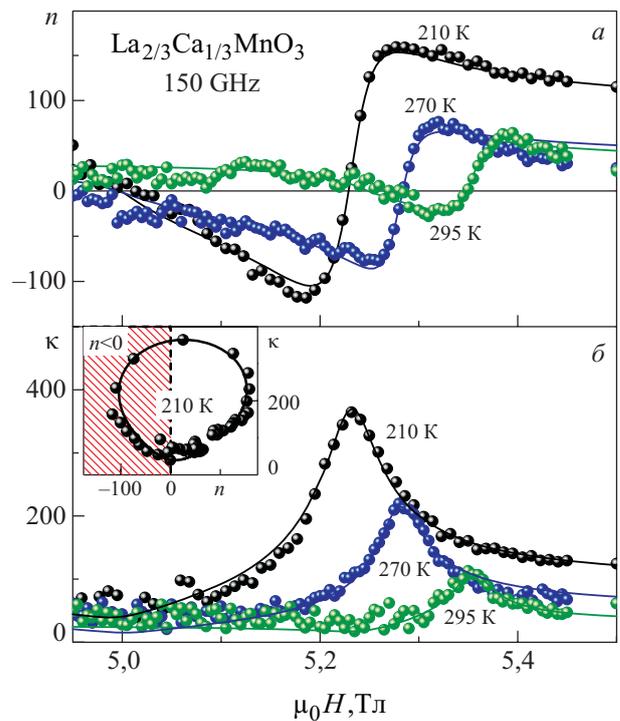


Рис. 1. Зависимость показателя преломления n (а) и коэффициента поглощения κ (б) $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ от магнитного поля на частоте 150 ГГц при различных температурах. Символы — данные эксперимента, линии — аппроксимация данных магнитного резонанса лоренцевской формой. На вставке изображен показатель преломления при 210 К в комплексном представлении [29].

Соединение обнаруживает сильную моду ферромагнитного резонанса в металлическом ферромагнитном состоянии. По этой причине соединение представлялось идеальным кандидатом для проверки существования отрицательного преломления, которое было действительно обнаружено в тонкой пленке $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ вблизи комнатной температуры в присутствии внешнего магнитного поля (рис. 1). Температура фазового перехода T_C для всей области допирования $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ лежит ниже комнатной температуры.

2.2. Эксперименты с соединениями $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Эффект отрицательного преломления (левое поведение) допированного стронцием лантанового КМС манганита $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ обнаружен в области миллиметровых волн [6]. Это исследование предоставляет убедительное экспериментальное свидетельство проявления левого поведения $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ в магнитном поле, определяющем появление ОП. Массивный образец соединения был использован в качестве граничной среды для одномерного фотонного кристалла (ФК) (рис. 2). Техника эксперимента детально описана в [35]. Параметры ФК были выбраны таким образом, чтобы получить запрещенную зону в области

22–40 ГГц. В отсутствие граничной среды типичная запрещенная зона, наблюдаемая в спектре пропускания ФК, показана на рис. 3,а. Известно, что если ФК граничит с проводником, в запрещенной зоне появляется таммовский пик [7,36,37] (см. рис. 3,б). Ширина, частота и амплитуда таммовского пика зависят от эффективных параметров конструкции граничной среды.

Внешним магнитным полем в образце можно создать условия для наблюдения ферромагнитного резонанса (ФМР). С высокочастотной стороны пика ФМР реальная часть магнитной проницаемости отрицательна, а мнимая довольно мала [зона отрицательной магнитной проницаемости (ОМП зона)] [29]. Для исполь-

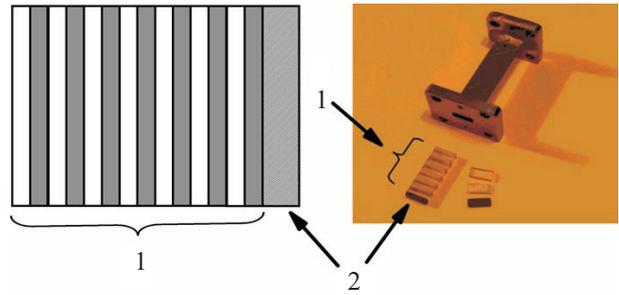


Рис. 2. Исследуемая структура: 1 — ФК, 2 — граничная среда (образец $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$) [6].

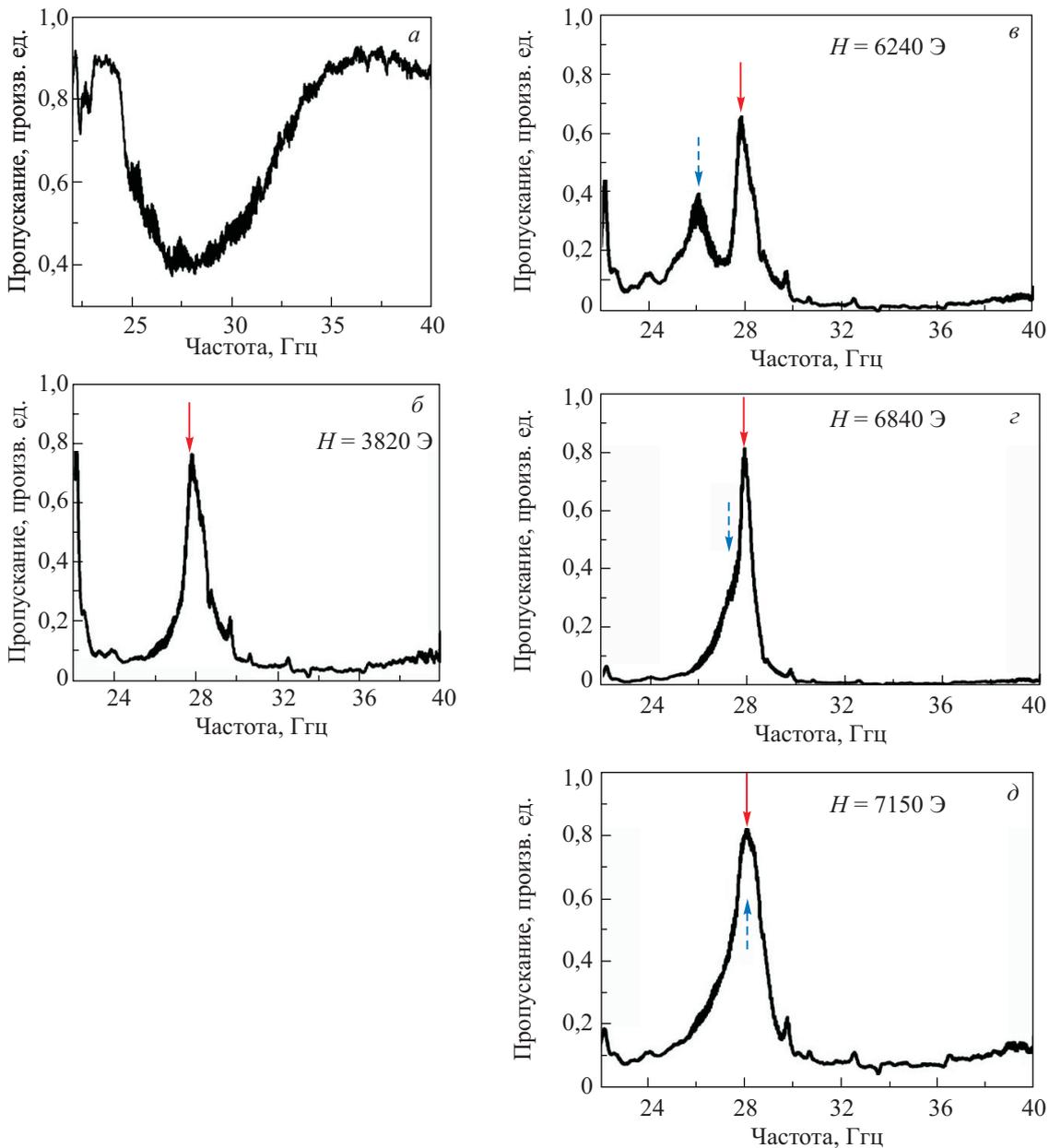


Рис. 3. Экспериментальные спектры пропускания: запрещенная зона для ФК без граничной среды (а); зонный спектр для ФК, ограниченного образцом $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$, $H = 0$. Стрелка указывает на таммовский пик, (пик 1) (б); зонный спектр для ФК, ограниченного проводящей ферромагнитной средой, $H > 0$. Пунктирная стрелка — пик 2, (ДО пик) (в–г) [6].

зованного образца $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ с металлической проводимостью реальные части диэлектрической и магнитной проницаемостей были отрицательными в ОМП зоне и образец проявлял свойства ОПП среды. При увеличении магнитного поля ФМР пик возрастал и ОМП зона сдвигалась в сторону высоких частот. При достижении ОМП зоной запрещенной зоны ФК появлялась область высокой прозрачности (так называемая «дважды отрицательная» область) [38]. В этом частотном интервале обратная волна распространяется по ОП среде и, соответственно, передача энергии через всю структуру существенно возрастает. В эксперименте [6] дважды отрицательный (ДО) пик (пик 2) хорошо виден в этой частотной области (рис. 3, в–3, д).

Таким образом, в отсутствие магнитного поля известный таммовский пик появляется в запрещенной зоне фотонного кристалла, указывая, что манганит является «однократно отрицательной» средой (отрицательная диэлектрическая проницаемость). В присутствии внешнего магнитного поля несколько выше частоты ферромагнитного резонанса в запрещенной зоне ФК появляется дополнительный (зависящий от поля) пик прозрачности, указывая, что манганит становится дважды отрицательной средой (отрицательные диэлектрическая и магнитная проницаемости). Температура Кюри в системе допированного стронцием лантанового КМС манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ выше комнатной для концентраций в интервале $x \approx 0,2-0,5$, и ее величина приблизительно равна 350 К для $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$, что важно для потенциальных приложений.

Эксперимент дал хорошее согласие с данными расчетов [6], согласно которым запрещенная зона для ФК в отсутствие граничной среды лежала в частотной полосе 22–40 ГГц (рис. 4).

Эксперимент показал, что в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при достижении перехода металл–диэлектрик с диэлектрической стороны наблюдается прямо пропорциональная связь между динамической проводимостью и диэлектрической проницаемостью (рис. 5) [39]. На рис. 5 показана параметрическая зависимость диэлектрической проницаемости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для различных уровней допирования. Данные представлены для двух металлических соединений $x = 0,175$ и $x = 0,33$ и для одного состава в диэлектрической части фазовой диаграммы $x = 0,125$. Оценка характеристической (обрезающей) частоты основного процесса дала значение $\nu_c \sim 6$ ТГц. Это указывает на то, что на высоких частотах ($\nu > 300$ ГГц) даже в «металлических манганитах» эффекты от динамической проводимости доминируют над эффектами от процессов постоянного тока.

Данные для системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ полностью аналогичны результатам для соединений $(\text{Pr}:\text{Ca}:\text{Sr})\text{MnO}_3$ [39]. На рис. 6 диэлектрическая проницаемость $(\text{Pr}:\text{Ca}:\text{Sr})\text{MnO}_3$ представлена как функция проводимости.

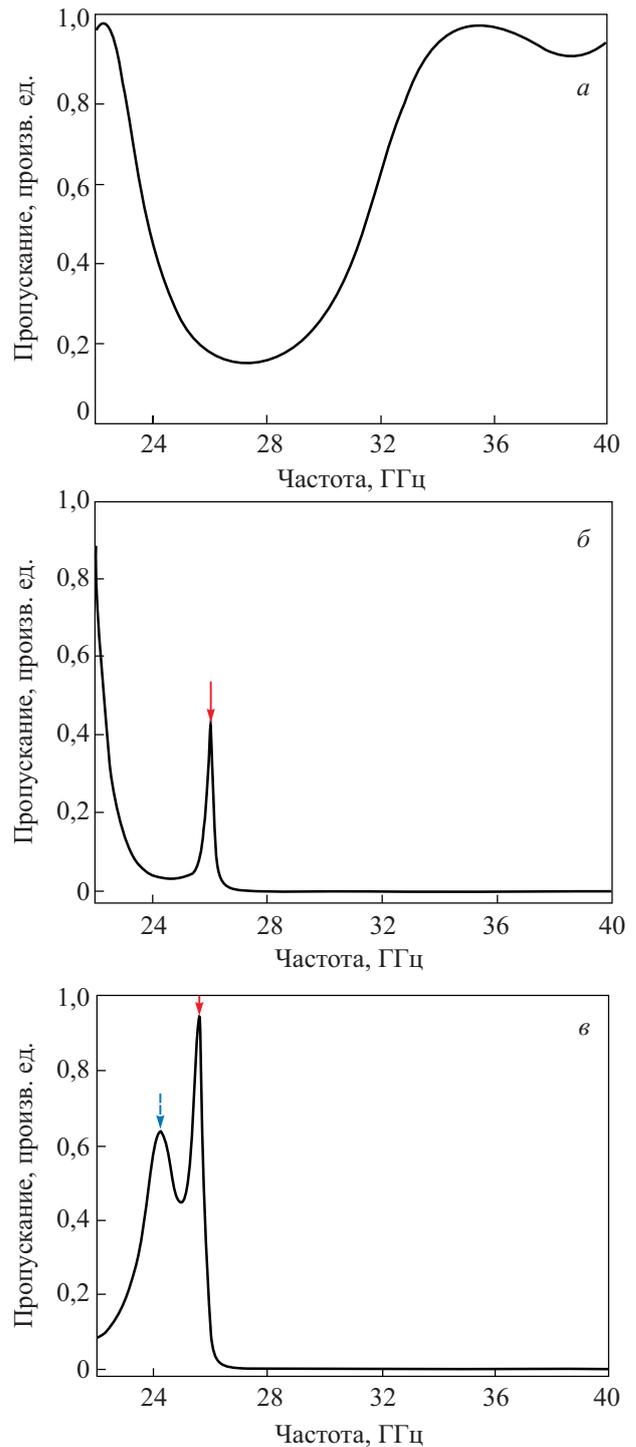


Рис. 4. Моделирование эксперимента: запрещенная зона ФК (а); зонный спектр для ФК, ограниченного проводящей ферромагнитной средой, при $H = 0$. Стрелка указывает на таммовский пик (б); зонный спектр для ФК, ограниченного проводящей ферромагнитной средой, при $H > 0$. Пунктирная стрелка указывает на ДО пик [6] (в).

сти. При этом значения проводимости и диэлектрической проницаемости в нулевом поле были вычтены и показаны только изменения, зависящие от магнитного поля. Все данные в температурном интервале

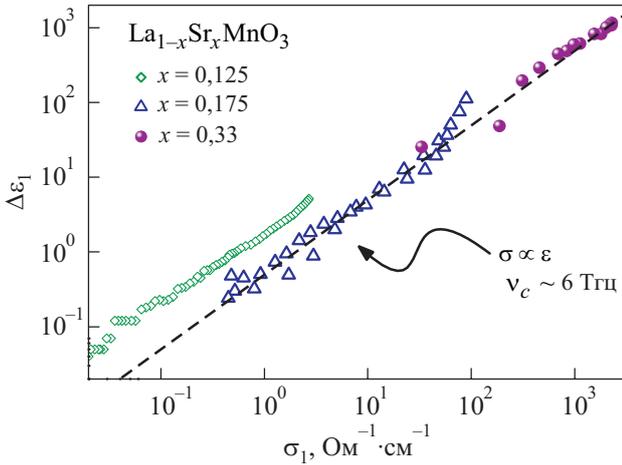


Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, построенная как функция проводимости, с температурой в качестве параметра в нулевом магнитном поле. Данные приведены для частотного интервала 400–1000 ГГц. Пунктирная линия демонстрирует линейную связь между проводимостью и диэлектрической проницаемостью [39].

60–200 К, т.е. в зарядово-упорядоченном диэлектрическом состоянии, сходятся в одно универсальное линейное соотношение между диэлектрической проницаемостью и проводимостью, представленное пунктирными линиями. Эта пропорциональность между проводимостью и диэлектрической проницаемостью

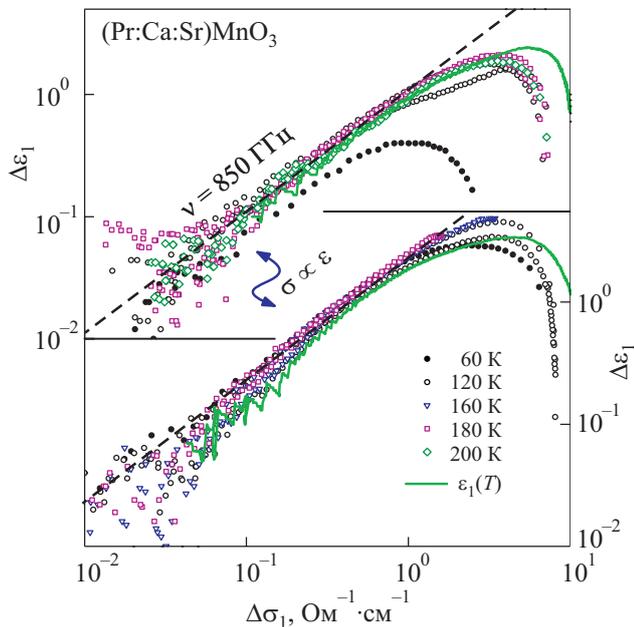


Рис. 6. Диэлектрическая проницаемость $(\text{Pr:Ca:Sr})\text{MnO}_3$, построенная как функция проводимости, на частотах $\nu = 350$ ГГц (нижняя панель) и $\nu = 850$ ГГц (верхняя панель). Данные представлены для фиксированных температур и изменяющегося магнитного поля (символы) и для нулевого магнитного поля и изменяющейся температуры (сплошные линии). Пунктирные линии показывают линейную связь между проводимостью и диэлектрической проницаемостью [39].

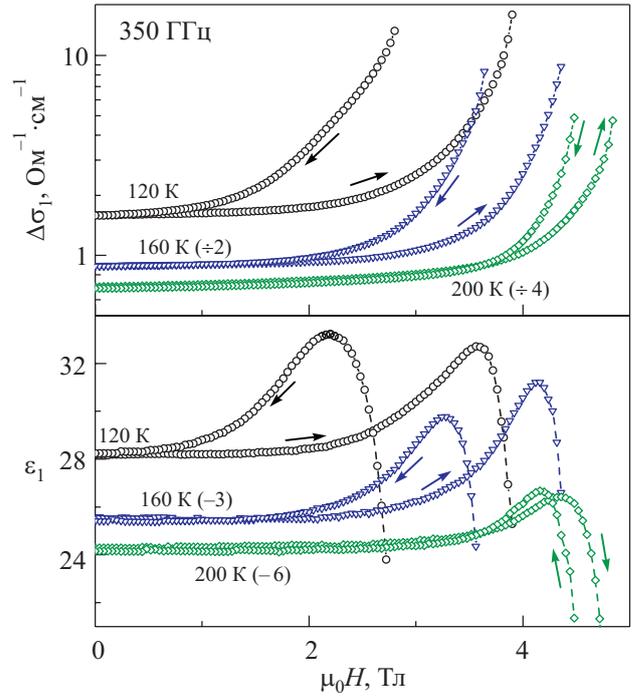


Рис. 7. Зависимости диэлектрической проницаемости (нижняя панель) и проводимости (верхняя панель) $\text{Pr}_{0,65}\text{Ca}_{0,28}\text{Sr}_{0,07}\text{MnO}_3$ от магнитного поля на частоте 350 ГГц при различных температурах. Кривые сдвинуты для ясности, как указано в скобках [39].

нарушается только вблизи температуры плавления зарядово-упорядоченного состояния (рис. 7). Такая же пропорциональность наблюдалась, если в качестве параметра использовалась температура. Оценка частоты обрезания диэлектрического состояния дала значение $\nu_c \sim 2$ ТГц, что лежит в частотной области фотонов и указывает на фотонный механизм прыжковой проводимости в $(\text{Pr:Ca:Sr})\text{MnO}_3$.

2.3. Некоторые другие перовскитоподобные манганиты как возможные среды с отрицательным преломлением

Подходящими, с точки зрения удобства для потенциальных применений, значениями температур Кюри обладает также КМС система $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2-0,33$), для которой значения T_C лежат вблизи комнатной температуры. Это дает основание для ее включения в список перспективных кандидатов для естественных МОП [40,41]. Система обладает свойствами, аналогичными свойствам соединений $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$, в которых экспериментально наблюдалось отрицательное преломление. Ожидается, что эта система будет иметь сильную моду ферромагнитного резонанса и в металлическом ферромагнитном состоянии. В зависимости от содержания Ва температура Кюри этого соединения варьируется в интервале 250–330 К, что дает основание ожидать возникновения

в нем ОПП состояния в области температур вблизи комнатной.

Особенно большие значения магнитосопротивления наблюдались в манганитах $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [42,43], что может быть объяснено как следствие фазового перехода I рода между зарядово- и орбитально-упорядоченной диэлектрической фазой и ферромагнитной металлической фазой [44–47]. Дополнительное замещение ионов Ca^{2+} ионами Sr^{2+} доводит изменение величины электросопротивления в магнитном поле до одиннадцати порядков [48]. Тонкий баланс различных систем энергетических уровней в $(\text{Pr}:\text{Ca}:\text{Sr})\text{MnO}_3$ приводит к новым физическим эффектам, таким как включение перехода металл–диэлектрик светом, рентгеновским излучением или электрическим полем [49–52].

Проведенные недавно расчеты свойств кристаллов, допированных эрбием, позволяют предсказывать левые спектральные полосы шириной 50 МГц для пробного поля, осциллирующего на уровне примерно 1,54 мкм [53]. Результат получен на основе анализа электронной структуры примесных редкоземельных ионов в кристаллах. Показано, что кристаллы, допированные лантанидами, могут быть сделаны левыми в определенной спектральной области. В этой модели электрический и магнитный дипольные переходы играют роль электрического и магнитного резонаторов соответственно. Авторы [53] рассмотрели среду, взаимодействующую со слабым пробным электромагнитным полем, осциллирующим с частотой ω , описываемого электрическим полем \mathbf{E} , магнитным полем \mathbf{B} и волновым вектором \mathbf{k} . Взаимодействие приводило к появлению в среде макроскопических поляризации \mathbf{P} и намагниченности \mathbf{M} . Предполагался линейный отклик среды на пробное поле: $\mathbf{P} = \epsilon_0 \alpha_e \mathbf{E}$ и $\mu_0 \mathbf{M} = \alpha_m \mathbf{B}$, где α_e и α_m — поляризуемость и намагничиваемость соответственно [54]. Значения поляризуемости и намагничиваемости порядка единицы на одних и тех же частотах необходимы для получения параметров спектральной полосы с отрицательными вещественными частями относительной магнитной проницаемости $\mu_r = (1 - \alpha_m)^{-1}$ и относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r = 1 + \alpha_e$. Электронный переход, включающий электрический (магнитный) диполь, формирует диэлектрическую (магнитную) проницаемость таким же образом, что и электрический (магнитный) резонатор, имеющий частоту перехода между его собственными частотами. Поэтому среда, имеющая почти вырожденные электрический и магнитный дипольные переходы, является хорошим кандидатом для реализации левого материала в области частот переходов. Такая ситуация может быть найдена в кристаллах, допированных лантанидами.

Предсказанные левые свойства кристалла, допированного эрбием, представлены на рис. 8 [23]. Магнитное взаимодействие играет значительную роль в переходе между основным мультиплетом $J = 15/2$ и первым

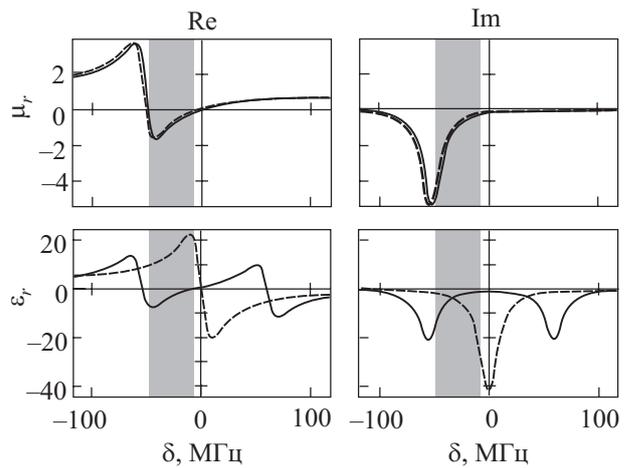


Рис. 8. Зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей от сдвига частоты. Допированный эрбием кристалл демонстрирует левые свойства в полосе примерно 50 МГц (затененная область). В отсутствие статического магнитного поля (пунктирная линия) левые полосы отсутствуют [23].

возбужденным мультиплетом $J = 13/2$ ионов эрбия [55]. Результат этого исследования не ограничивается ионами эрбия. Последний был выбран ввиду хорошо известного магнитного характера перехода $J = 15/2 \rightarrow J = 13/2$ и из-за технологической важности его частоты. Известно, что в различных лантанидах существует много переходов, имеющих магнитный характер, например таких, как переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2I_{11/2}$ в Nd^{3+} примерно при 5 мкм, ${}^5I_8 \rightarrow {}^3K_8$ в Ho^{3+} примерно при 470 нм, и ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}$ в Er^{3+} примерно при 360 нм.

Другим возможным кандидатом для получения перестраиваемого эффекта ОП является узкозонная КМС система $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,3-0,4$). Можно ожидать, что система обладает ОП в двух частотных областях: на гигагерцевых частотах в окрестности индуцированного магнитным полем перехода диэлектрик–полупроводник, подобно тому, как это происходит в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$; в инфракрасной области благодаря электронному переходу в ионах Nd^{3+} .

Перовскит $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ обладает фазово-расслоенным основным состоянием [56–58]: при низких температурах сосуществуют три фазы с дальним магнитным порядком (антиферромагнитные PCE и DE типов, и ферромагнитная B-типа; классификация структур дана в соответствии с [59]). При приложении магнитного свыше 3 Тл соединение становится проводящим ферромагнетиком [60]. Недавно было показано, что спонтанная электрическая поляризация существует в $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ при низкой температуре (т.е. система является мультиферроиком) [61]. Этот эффект в $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ существенно сильнее, чем в $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$. Эффект связан с недавно предсказанными нецентросимметричными структурами в допированных манганитах [62], в которых e_g электроны не локализованы на ионах марганца

при зарядовом и орбитальном упорядочении, а распределены между соседними ионами, формируя упорядоченную полярную димерную структуру. Изменение электрической поляризации происходит при подавлении магнитным полем зарядово-упорядоченного антиферромагнитного (АФМ) состояния и переходе к ферромагнитной (ФМ) проводящей фазе. Переход сопровождается скачком намагниченности и магнито-стрикции. Необычные свойства $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,3-0,4$) открывают перспективы для поиска отрицательного преломления в окрестности индуцированного магнитным полем превращения АФ диэлектрик–ФМ металл, а также перестраиваемых характеристик преломления посредством изменений температуры или/и магнитного поля. Кроме того, соединения могут рассматриваться как эффективная среда для осаждения наноэлементов метаматериалов. Перестройка характеристик пропускания таких метаматериалов может быть осуществлена благодаря взаимодействию наноэлементов и эффективной среды.

2.4. Низкотемпературное фазовое расслоение как характерная особенность КМС окислов

Характерной особенностью перовскитоподобных окислов марганца является низкотемпературное фазовое расслоение [63]. Недавно было показано [64], что в манганитах происходит структурное фазовое расслоение как следствие мартенситных переходов (МП). Последние представляют собой первородные бездиффузионные структурные превращения, происходящие между высокотемпературной родительской фазой (аустенит) и низкотемпературной фазой низкой симметрии (мартенсит). Превращение происходит путем перегруппировки атомов, вовлеченных в коллективное сдвиговое смещение. В результате развивается самоорганизованное фазово-расслоенное состояние в широкой температурной области, когда высокотемпературная и низкотемпературная фазы сосуществуют. При охлаждении растущая низкотемпературная фаза вызывает напряжения в соседних областях того же кристаллита (так называемые аккомодационные напряжения), препятствующие дальнейшей трансформации системы. Необходимо еще более понизить температуру для дальнейшего роста мартенситной фазы. Свойства таких соединений существенно зависят от истории обработки материала и деталей эксперимента при исследованиях [64,65]. Мартенситные превращения широко распространены в природе, примеры чего наблюдались в купратных сверхпроводниках [66], сплавах переходных металлов [67], актинидах [68], КМС манганитах [40,64,69,70]. Они формируют уникальные свойства соединений, такие как эффект памяти формы в интерметаллидах [71], необычная ступенчатая магнитная релаксация [65,72] и огромная величина магнитосопротивления [64] в манганитах. Последний эффект проис-

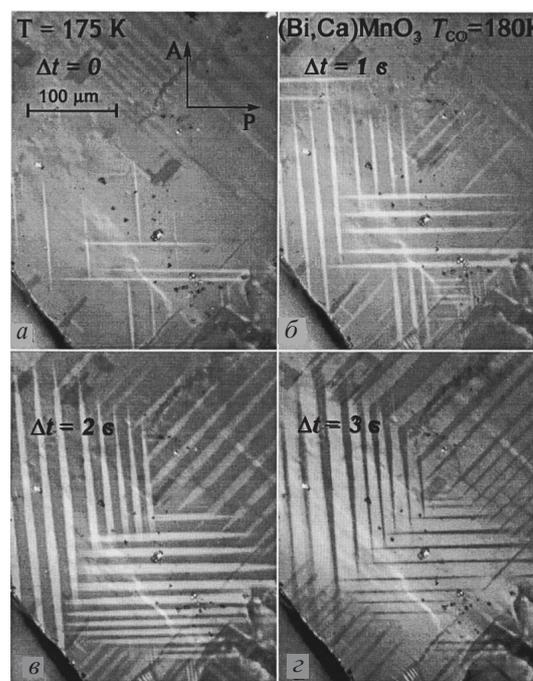


Рис. 9. Рост мартенситной зарядово-упорядоченной (СО) фазы (белые пластины) в $\text{Bi}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{MnO}_3$ несколько ниже $T_{CO} = 180$ К, временные интервалы $\Delta t = 1$ с. Темные пластины представляют родительскую аустенитную фазу [64].

ходит в результате комбинации дальнедействующих деформаций кристаллической решетки (аккомодационные напряжения) и сильных электронных корреляций [64]. Мартенситные превращения в перовскитоподобных КМС манганитах приводят к сосуществованию самоорганизованных индуцированных напряжениями наномасштабных и субмикронных фаз [64,69,73]. Мартенситные превращения, обнаруженные в узкозонных КМС манганитах, тесно связаны с явлением зарядового упорядочения (рис. 9) и приводят к сосуществованию фаз — дырочно недопированной антиферромагнитной и ферромагнитной с высокой концентрацией дырок [64,74,75].

В широкозонных КМС манганитах структурные превращения часто рассматривались как второстепенный эффект и изучались мало. В отличие от известных мартенситных превращений в узкозонных манганитах, МП в $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ происходит в ферромагнитном состоянии и приводит к сосуществованию двух ферромагнитных фаз с одинаковыми электронными концентрациями: ромбоэдрической $R\bar{3}c$ (аустенит) и орторомбической $Im\bar{m}a$ (мартенсит) в широкой температурной области ниже комнатной температуры (рис. 10). Мартенситное фазовое превращение в $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ в окрестности 200 К приводит к структурно-фазово-расслоенному состоянию соединения ниже комнатной температуры, определяя его характерные свойства. Среди них — гигантский температурный гистерезис упру-

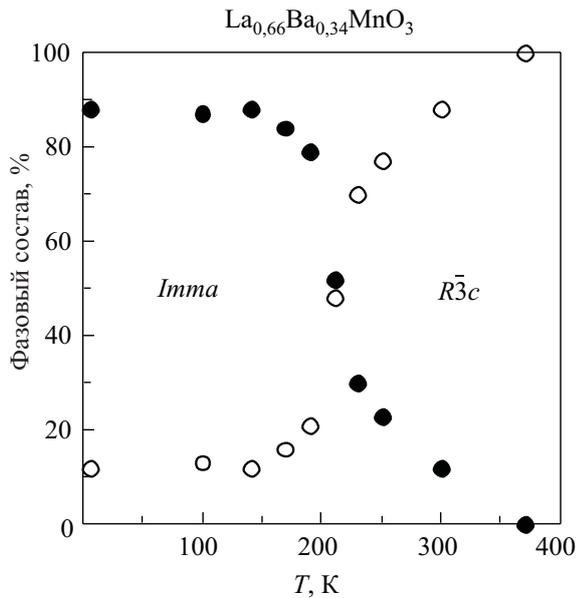


Рис. 10. Концентрации кристаллических фаз *Imma* и $R\bar{3}c$ в $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ в температурном интервале 5–370 К (данные нейтронной дифракции [40]).

гих характеристик и намагниченности, гигантская аномалия чувствительности магнитной восприимчивости к низкому одноосному давлению [76], ступенчатое температурное поведение магнитной восприимчивости и соответствующее сингулярное поведение внутреннего трения [77]. Последнее явление отражает специфику релаксационных явлений, присущих дискретной мартенситной кинетике.

Представляет интерес вопрос о характере влияния структурного фазового расслоения, вызванного мартенситным превращением, на эффект отрицательного преломления. Заметим, что в $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ это расслоение захватывает область температур вблизи комнатной, что может быть важно для прикладных целей. Можно ожидать, что температурная смена плоских доменов мартенситной фазы доменами аустенитной фазы отразится на частоте наблюдения отрицательного преломления. Насколько нам известно, проблема влияния фазового расслоения на ОП ранее не обсуждалась, так что ее изучение представляет определенный интерес. Фазово-расслоенные состояния зависят от температуры и магнитного поля, что может быть важным при создании настраиваемых устройств. Свойства расслоенных фаз могут отличаться достаточно сильно, о чем можно судить по величине температурного гистерезиса. Например, в $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3$ электросопротивление при нагреве и охлаждении существенно различается в интервале 15–20 К в области структурного фазового перехода [78] (рис. 11).

Следует отметить, что характер температурных гистерезисных явлений, наблюдавшихся ранее при струк-

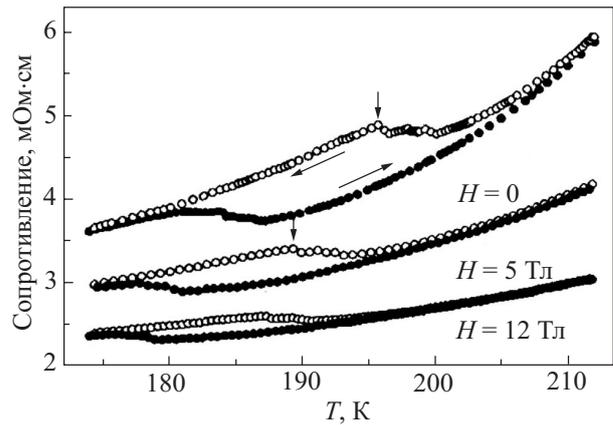


Рис. 11. Температурный гистерезис электросопротивления в окрестности температуры T_s структурного фазового превращения (обозначено вертикальными стрелками) в $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3$ [78].

турных фазовых переходах в широкозонных КМС манганитах $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3$ [78,79], $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ [80,81] и $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ [80,82], позволяет предполагать мартенситную природу этих превращений.

3. Магнетит Fe_3O_4 в области перехода Вервея

Магнетит Fe_3O_4 является старейшим известным естественным магнитным материалом. Он кристаллизуется в кубическую высокотемпературную структуру и испытывает моноклинное искажение при температуре первородного фазового перехода металл–диэлектрик при $T_V \sim 120$ К (ниже T_V соединение является диэлектриком), известного как переход Вервея. Этот переход представляет собой смену зарядово-неупорядоченной фазы на зарядово-упорядоченную с изменяющейся валентностью ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) октаэдрически координированных ионов железа в зарядово-упорядоченном состоянии ниже T_V .

Недавно обнаружено, что поведение диэлектрической константы при переходе Вервея крайне необычно [83]. Исследования пропускания и отражения указывают на сильное уменьшение диэлектрической константы при переходе металл–диэлектрик, так что выше T_V она становится даже отрицательной (рис. 12). В классической системе, испытывающей переход металл–диэлектрик (например, в допированном кремнии), наблюдается расходимость диэлектрической константы при достижении температуры перехода со стороны диэлектрического состояния [84], что получило название диэлектрической катастрофы. Сильное возрастание диэлектрической константы при переходе металл–диэлектрик наблюдалось в допированном стронцием манганите LaMnO_3 [85]. Авторы [83] полагают, что первородный характер фазового перехода в магнетите прерывает рост диэлектрической константы, наблю-

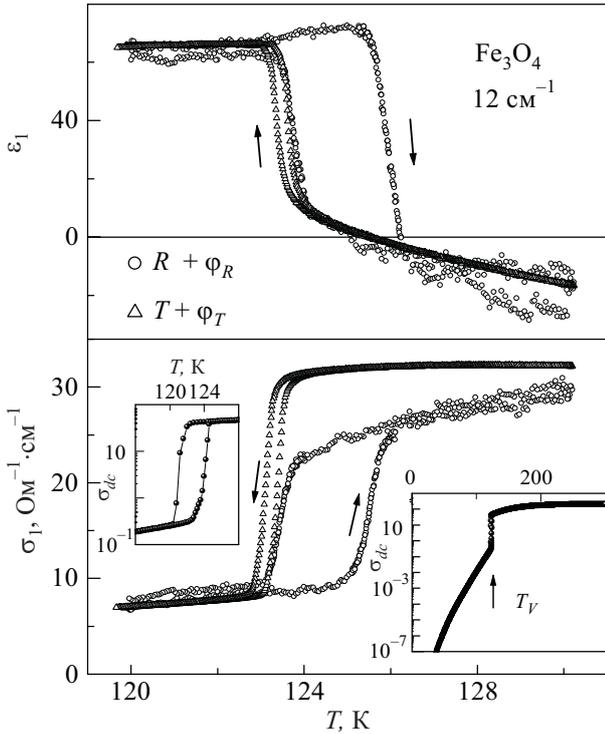


Рис. 12. Температурная зависимость диэлектрической константы ϵ_1 (верхняя панель) и проводимости σ_1 (нижняя панель) в магнетите на частоте $\nu = 12 \text{ см}^{-1}$. Данные рассчитаны по комплексному коэффициенту отражения (кружки) массивного образца и по комплексному коэффициенту пропускания тонкой пластины, толщиной 0,05 мм (треугольники). Вставка справа — проводимость по постоянному току массивного образца во всем интервале температур, вставка слева — область температур вблизи перехода Вервея [83].

даемый при $T < T_V$, с понижением частоты пробного поля. Вместо этого диэлектрическая константа магнетита испытывает резкий скачок в отрицательную область на «металлической» стороне перехода (рис. 13). Механизм проводимости переключается между прыжковой, для локализованных состояний ниже T_V , и свободным движением носителей выше T_V . Результат [83] свидетельствует об образовании когерентного состояния электронов с металлической стороны перехода Вервея с высокой подвижностью носителей заряда.

4. Магнитный полупроводник $\text{In}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

Недавно был предсказан [83] однородный материал с отрицательным показателем преломления на основе магнитного полупроводника (МПП) [86] $\text{In}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Допированный хромом окисел индия, исследованный недавно [87,88], оказался специфическим магнитным полупроводником. Основная идея механизма магнон-плазменной интерференции, ведущего к отрицательному преломлению, состоит в следующем. Эффект ОПП достигается простым использованием хорошо из-

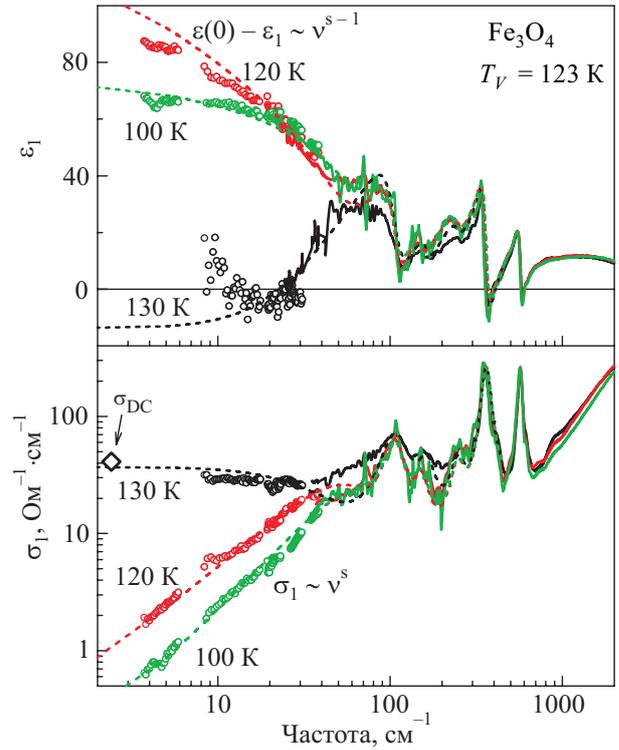


Рис. 13. Частотная зависимость проводимости σ_1 (нижняя панель) и диэлектрической константы ϵ_1 (верхняя панель) магнетита выше и ниже $T_V \approx 123 \text{ К}$. Символы ниже 40 см^{-1} и сплошные линии выше 30 см^{-1} представляют экспериментальные данные, пунктирные линии — модельные вычисления. Экспериментальные данные получены по пропусканию и фазовому сдвигу тонкой пластины Fe_3O_4 ниже 40 см^{-1} и путем анализа Крамерса–Кронига отражения массивного образца выше 30 см^{-1} [83].

вестного факта, что в МПП возможна суперпозиция волн зарядовой плотности (плазмонов) и волн спиновой плотности (магнонов) [86]. Была использована возможность подстройки подходящих параметров, таких как уровень допирования x , чтобы настроить частоту плазмонного резонанса на значение $(\omega_p \approx 10,8 \text{ ТГц})$ большее, чем граничная частота спин-волнового резонанса ферромагнитного МПП, $\Omega_S \approx 10,48 \text{ ТГц}$, оставаясь при этом в области частот, в которой плазмонные потери минимизированы. С использованием теории ферромагнетизма [89] аналитически было показано [23], что в поликристаллическом МПП соответствующий тензор магнитной проницаемости упрощается до скалярной функции друдевского типа $\mu(\omega)$. Эта функция описывает ненулевой отклик ($\mu(\omega) \neq 1$) в окрестности частоты спин-волнового резонанса $\omega \approx \Omega_S$. Этот магнитный отклик сопровождается электрическим откликом $\epsilon(\omega)$ благодаря плазмонам, так что комбинация обоих откликов порождает отрицательное преломление в определенной полосе энергий. Ширина этой полосы зависит от уровня потерь в плазмонной и спин-волновой подсистемах.

Получение системы с отрицательным преломлением в рамках однородного материала рассмотрено ранее в разд. 2.1, где экспериментально было показано, что вблизи частоты ферромагнитного резонанса ~ 150 ГГц в ферромагнитном металлическом манганите $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ наблюдается ОП [29]. Эффект обусловлен тем, что $\epsilon(\omega)$ и $\mu(\omega)$ в окрестности ФМР удовлетворяли критерию отрицательного преломления [90], так что система находилась в состоянии с $\text{Re}(n) < 0$.

Магнитный полупроводник $\text{In}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [23] обладает отрицательным преломлением на значительно более высоких частотах ~ 10 ТГц в сравнении с 150 ГГц в случае $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [29] и ~ 30 ГГц в случае $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ [6] благодаря сильной косвенной ферромагнитной спин-спин связи, обеспечивающей высокую граничную спин-волновую (резонансную) частоту $\Omega_S \approx 10,48$ ТГц. Более того, в области полосы отрицательного преломления $\text{In}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ обладает уровнем потерь $\xi = |\text{Re}(n)/\text{Im}(n)| \sim 0,4$, что значительно меньше, чем потери $\xi \geq 1$, указанные в [29]. Кроме того, поликристаллический магнитный полупроводник $\text{In}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [23] обнаруживает полностью изотропный эффект, в отличие от анизотропного монокристалла манганита $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ в [29].

5. Слоистые сверхпроводники

Один из перспективных путей создания метаматериалов состоит в конструировании сильно анизотропной среды, в частности материала с одноосной анизотропией, который обладал бы компонентами тензора диэлектрической проницаемости, продольными ϵ_{\parallel} и поперечными ϵ_{\perp} к поверхности образца, с разными знаками [91–93] (очевидно, что в этом случае выражение для показателя преломления однородной среды $n = \pm\sqrt{\epsilon\mu}$ не применимо). Эти материалы могут предоставлять две возможности: положительное преломление с отрицательным показателем преломления (когда нормальные к поверхности образца компоненты волнового вектора и вектора Пойнтинга имеют разные знаки); отрицательное преломление с положительным показателем преломления (когда параллельные поверхности образца компоненты волнового вектора и вектора Пойнтинга имеют разные знаки) [91]. Оба случая могут обеспечить получение суперразрешенных изображений [21,94]. Такие метаматериалы привлекательны тем, что они относительно просты в изготовлении, могут поддерживать широкую полосу ОП и не требуют отрицательной магнитной проницаемости, следовательно, не страдают от потерь магнитного резонанса.

Свойства анизотропных метаматериалов, изготовленных на основе слоистых сверхпроводников, проанализированы в [91]. Было показано, что эти материалы могут иметь ОП в широкой частотной области

при произвольных углах падения электромагнитной волны. Однако сверхпроводящие метаматериалы, изготовленные из естественных слоистых купратов, обладающих высокой T_C , имеют большую нормальную проводимость внутри слоев, даже при очень низких температурах, что обусловлено d -волновой симметрией их сверхпроводящего параметра порядка, т.е. энергетические потери в них очень большие. В то же время s -волновые сверхпроводники с низкими T_C позволяют получать метаматериалы с низкими потерями при $T \ll T_C$. Но вещественная часть их диэлектрической проницаемости внутри слоев очень велика, что понижает степень усиления слабых мод и потенциально ограничивает использование сверхпроводящих структур как практических метаматериалов.

6. Перестраиваемые метаматериалы

Одна из проблем большинства метаматериалов состоит в том, что они могут быть созданы для работы на одной «резонансной частоте». Желательно не только разработать метаматериал для требуемых целей, но также обеспечить подстройку его возможностей до уровня ансамбля устройств. Это делает метаматериалы отличными от обычных материалов и открывает захватывающие возможности многофункциональности с использованием способности к подстройке. Перестраиваемые метаматериалы обладают возможностью изменять их свойства посредством внешнего влияния или сигнала. При настройке резонансных метаматериалов это означает влияние на систему путем изменения ее резонансных параметров. Перестраиваемые метаматериалы на основе нелинейных свойств предложены в [95–97].

Обычно перестраиваемые метаматериалы, позволяющие перестраивать их резонансную частоту с помощью определенных воздействий, теряют настройку, как только это воздействие перестает действовать. Благодаря последним исследованиям появились первые метаматериалы, свойства которых фиксируются внешними воздействиями [98]. Электромагнитные свойства новых «метаматериалов с памятью» могут не только временно изменяться в зависимости от уровня приложенного электрического напряжения или интенсивности света, но они могут запоминаться: метаматериал будет работать на новых частотах, которые ему заданы, после снятия управляющего внешнего воздействия. Подобно многим другим метаматериалам, метаматериалы с памятью содержат массив проводящих колец, называемый «резонатором расщепленных колец» (РПК), который обеспечивает основные необходимые электромагнитные свойства. Однако в метаматериалах с памятью РПК наносятся на двуокись ванадия, имеющую фазовый переход металл–изолятор, которым можно управлять с помощью света или приложенного элек-

трического напряжения. Такая настройка может быть очень полезной для прикладных целей. Поиск новых перестраиваемых метаматериалов позволяет открыть перспективы для изучения оптического эффекта Доплера, суперлинз, устройств с оптическим туннелированием, компактных резонаторов и высоко направленных источников излучения.

7. Выводы

Представленный обзор имеющихся публикаций показывает, что современная физика твердого тела позволяет получать естественные однородные ОПП среды на основе сложных окислов переходных металлов. Следует отметить три основных пункта представленного материала.

1. ОПП состояние наблюдалось, в частности, в тонкой пленке $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ на частоте 150 ГГц и в $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ на частоте 30 ГГц.

2. Теоретические исследования дают основания ожидать расширения области ОПП состояний на инфракрасный оптический диапазон, используя кристаллы, допированные лантанидами, в которых электродипольный и магнитодипольный переходы играют роль электрического и магнитного резонаторов соответственно.

3. Одно из направлений создания метаматериалов состоит в получении сильно анизотропных сред, в частности одноосно анизотропных материалов с различными знаками компонент тензора диэлектрической проницаемости, продольной ϵ_{\parallel} и поперечной ϵ_{\perp} по отношению к поверхности плоского образца. В этом случае отрицательная магнитная проницаемость не требуется.

Авторы выражают признательность Л. Пожар, Е.С. Сыркину, Ю.А. Фрейману, С.И. Тарапову, В.А. Ямпольскому, А.В. Кацу, И.С. Спеваку и С.Н. Доле за полезные обсуждения, а также В.В. Еременко и Н.Ф. Харченко за интерес и поддержку работы.

Приложение

Для систем с металлическим характером электрической проводимости диэлектрическая проницаемость имеет вид [99]

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} - \frac{\epsilon_{\infty} \omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2},$$

где $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / (\epsilon_{\infty} m^*)$ — квадрат плазменной частоты, разность $\epsilon_{\infty} - 1$ равна вкладу от высокоэнергетических ($\omega^2 \gg \omega_p^2$) межзонных переходов (обычно $\epsilon_{\infty} \sim 1-3$), n — плотность носителей тока, m^* — их эффективная масса, ω и γ — круговая частота и частота рассеяния носителей тока (транспортной релаксации) соответственно. Легко видеть, что $\epsilon < 0$, если $\omega^2 < \omega_p^2 - \gamma^2$ (рис. П.1,а).

В диэлектриках диэлектрическая проницаемость определяется резонансными электронными переходами, так что для основной резонансной частоты ω_0 имеем [99]

$$\epsilon = 1 + \frac{A \omega_0 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2},$$

где A и Γ — параметры, характеризующие интенсивность и ширину резонансной линии соответственно

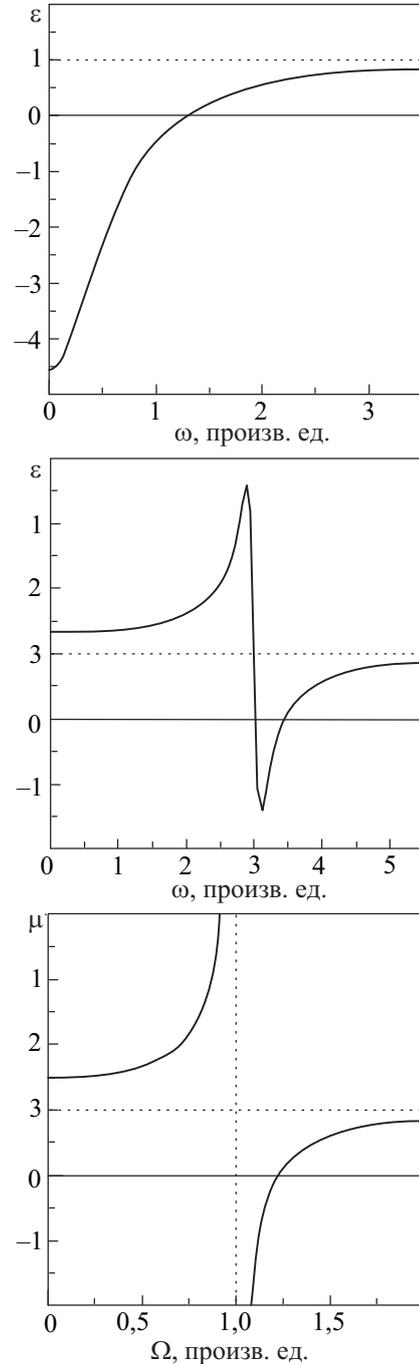


Рис. П.1. Схематические изображения частотных зависимостей диэлектрической и магнитной проницаемостей различных сред: ϵ в металле (а), ϵ в диэлектрике (б), и μ в области ферромагнитного резонанса (в).

(рис. П.1,б). Отсюда неравенство $\varepsilon < 0$ может быть выполнено, если

$$\omega_0 + f_1(\omega_0, A, \Gamma) - f_2(\omega_0, A, \Gamma) < \omega < \omega_0 + f_1(\omega_0, A, \Gamma) + f_2(\omega_0, A, \Gamma),$$

и

$$\Gamma^2 < \omega_0 A + 2\omega_0^2 - \sqrt{(\omega_0 A + 2\omega_0^2)^2 - \omega_0^2 A^2},$$

где

$$f_1(\omega_0, A, \Gamma) = \frac{\omega_0 A - \Gamma^2}{2},$$

$$f_2(\omega_0, A, \Gamma) = \sqrt{f_1(\omega_0, A, \Gamma)^2 - \omega_0^2 \Gamma^2}.$$

Условия отрицательности магнитной проницаемости $\mu = 1 + 4\pi\chi$ (χ — вещественная часть динамической магнитной восприимчивости) может быть получено из соотношения Крамерса–Кронига [100,101]

$$\chi(\Omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega - \Omega} d\omega + \chi(\infty),$$

где P — символ главного значения интеграла, а $\chi''(\omega) = -\chi''(-\omega)$ — мнимая часть магнитной восприимчивости. Пренебрегая магнитными потерями, положим $\chi''(\omega) = B(\omega)\delta(\omega - \Omega_0)$, где $B(\omega)$ — параметр интенсивности магнитного резонанса, $\delta(x)$ — символ дельта-функции, $\Omega_0 = g\mu_B H/\hbar$ — резонансная круговая частота, g — фактор Ланде магнитных моментов системы, μ_B — магнетон Бора, \hbar — постоянная Планка, и H — магнитное поле. Мы рассматриваем здесь линейный отклик магнитной системы на высокочастотное магнитное поле \mathbf{h} , поперечное по отношению к постоянному полю \mathbf{H} и полагаем $\chi(\infty) = 0$. Для $g = 2$ и $H = 10$ кЭ частота поля и длина электромагнитной волны составляют $\nu \approx 28$ ГГц и $\lambda \approx 1$ см соответственно. Интегрирование дает

$$\mu(\Omega) = 1 + \frac{8\pi B(\Omega_0)\Omega_0}{\Omega_0^2 - \Omega^2},$$

так что неравенство $\mu < 0$ справедливо, если $\Omega_0^2 < \Omega^2 < \Omega_0^2 + 8\pi B(\Omega_0)\Omega_0$ рис. П.1,в).

1. В.Г. Веселаго, *УФН* **92**, 517 (1967) [*Sov. Phys. Usp.* **10**, 509 (1968)].
2. J.B. Pendry and D.R. Smith, *Phys. Today* **57**, 37 (2004).
3. J.B. Pendry, A.J. Holden, W.J. Stewart, and I. Youngs, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4773 (1996).
4. R.A. Shelby, D.R. Smith, and S. Schultz, *Science* **292**, 77 (2001).
5. H. Liu, Y.M. Liu, T. Li, S.M. Wang, S.N. Zhu, and X. Zhang, *Phys. Status Solidi* **B246**, 1397 (2009).
6. M.K. Khodzitsky, T.V. Kalmykova, S.I. Tarapov, D.P. Belozorov, A.M. Pogorily, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous, and S.A. Solopan, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 082903 (2009).

7. D.P. Belozorov, M.K. Khodzitsky and S.I. Tarapov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 055003 (2009).
8. T.J. Yen, W.J. Padilla, N. Fang, D.C. Vier, D.R. Smith, J.B. Pendry, D.N. Basov, and X. Zhang, *Science* **303**, 1494 (2004).
9. W.J. Padilla, A.J. Taylor, C. Highstrete, Mark Lee, and R.D. Averitt, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107401 (2006).
10. Hou-Tong Chen, Willie J. Padilla, Joshua M.O. Zide, Arthur C. Gossard, Antoinette J. Taylor and Richard D. Averitt, *Nature* **444**, 597 (2006).
11. V.M. Shalaev, *Nature Photonics* **1**, 41 (2007).
12. Na. Liu, Hongcang Guo, Liwei Fu, Stefan Kaiser, Heinz Schweizer, and Harald Giessen, *Nature Mater.* **7**, 31 (2008).
13. C.M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener, *Science* **315**, 47 (2007).
14. A. Alu and N. Engheta, *Phys. Rev.* **B75**, 024304 (2007).
15. A. Sihvola, *Metamaterials* **1**, 2 (2007).
16. D. Schurig, J.J. Mock, S.A. Cummer, J.B. Pendry, A.F. Starr and D.R. Smith, *Science* **314**, 917 (2006).
17. I.I. Smolyaninov, Vera. N. Smolyanov, A.V. Kildishev, and V.M. Shalaev, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 213901 (2009).
18. N. Fang, H. Lee, C. Sun, and X. Zhang, *Science* **308**, 534 (2005).
19. J.B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966 (2000).
20. X. Zhang and Z.W. Liu, *Nature Mater.* **7**, 435 (2008).
21. Z.W. Liu, H. Lee, Y. Xiong, C. Sun, and X. Zhang, *Science* **315**, 1686 (2007).
22. T.V. Dolgova, A.G. Zhdanov, A.G. Grunin, E.A. Ganshina, and A.A. Fedyanin, *Int. Conf. «Functional Materials» ICFM 2009 (Oct. 5–10, 2009, Partenit, Crimea, Ukraine)*, Book of Abstracts, EA-40/5, 186, Taurida National V.I. Vernadski University, Simferopole (2009).
23. A.-G. Kussow and A. Akyurtlu, *Phys. Rev.* **B78**, 205202 (2008).
24. C.G. Parazzoli, R.B. Greegor, K. Li, B.E.C. Koltenbah, and M. Tanielian, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 107402 (2003).
25. A. Pimenov, A. Loidl, P. Przyzlupski, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247009 (2005).
26. S. Foteinopoulou, E.N. Economou, and C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 107402 (2003).
27. P.V. Parimi, W.T. Lu, P. Vodo, and S. Sridhar, *Nature (London)* **426**, 404 (2003).
28. К.Ю. Блюх, Ю.П. Блюх, *УФН* **174**, 439 (2004).
29. A. Pimenov, A. Loidl, K. Gehrke, V. Moshnyaga, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 197401 (2007).
30. J.M.D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Advan. Physics* **48**, 167 (1999).
31. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
32. M.B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
33. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000)].
34. А.Б. Безносков, Е.С. Орел, *ФНТ* **30**, 1053 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 790 (2004)].
35. S. Chernovtsev, D. Belozorov, and S. Tarapov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 295 (2007).

36. T. Goto, A.V. Dorofeenko, A.M. Merzlikin, A.V. Baryshev, A.P. Vinogradov, M. Inoue, A.A. Lisyansky, and A.B. Granovsky, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 113902 (2008).
37. A. Namdar, I.V. Shadrivov, and Y.S. Kivshar, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 114104 (2006).
38. R.W. Ziolkowski and E. Heyman, *Phys. Rev.* **E64**, 056625 (2001).
39. A. Pimenov, M. Biberacher, D. Ivannikov, A. Loidl, A.A. Mukhin, Yu.G. Goncharov, and A.M. Balbashov, *Phys. Rev.* **B73**, 220407(R) (2006).
40. A.B. Beznosov, V.A. Desnenko, E.L. Fertman, C. Ritter, and D.D. Khalyavin, *Phys. Rev.* **B68**, 054109 (2003).
41. A.B. Beznosov, E.L. Fertman, V.A. Desnenko, A. Feher, M. Kajnakova, C. Ritter, and D. Khalyavin, *ФНТ* **35**, 571 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 449 (2009)].
42. H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B52**, R13145 (1995).
43. Z. Jirák, S. Krupička, V. Nekvasil, E. Pollert, G. Villeneuve, and F. Zounová, *J. Magn. Magn. Mater.* **15–18**, 519 (1980).
44. V. Hardy, A. Maignan, S. Hebert, and C. Martin, *Phys. Rev.* **B67**, 024401 (2003).
45. Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B53**, R1689 (1996).
46. M. von Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, D. Casa, B. Keimer, Y. Murakami, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4872 (1999).
47. J.A. Fernandez-Baca, Pengcheng Dai, H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa, E.W. Plummer, S. Katano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B66**, 0544434 (2002).
48. A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert, and B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.* **152**, L5 (1996).
49. K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997).
50. M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Science* **280**, 1925 (1998).
51. V. Kiryukhin, D. Casa, J.P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Nature* **386**, 813 (1997).
52. A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).
53. Quentin Thommen and Paul Mandel, *Optics Lett.* **31**, 1803 (2006).
54. J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd ed., Wiley (1975).
55. A.A. Kaminskii, *Laser Crystals, Springer Series in Optical Science*, Springer (1997).
56. E. Fertman, D. Sheptyakov, A. Beznosov, V. Desnenko, and D. Khalyavin, *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 787 (2005).
57. E. Fertman, A. Beznosov, D. Sheptyakov, V. Desnenko, M. Kajnakova, and A. Feher, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 316 (2009).
58. X.-J. Fan, H. Koinuma, and T. Hasegawa, *Phys. Rev.* **B65**, 144401 (2002).
59. E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
60. K. Liu, W. Wu, K.H. Ahn, T. Sulchek, C.L. Chien, and J.Q. Xiao, *Phys. Rev.* **B54**, 3007 (1996).
61. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.М. Балбашов, *ЖЭТФ* **133**, 156 (2008); [*J. Exp. Theor. Phys.* **106**, 130 (2008)].
62. D.V. Efremov, J. van den Brink, and D.I. Khomskii, *Nature Mater.* **3**, 853 (2004).
63. E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer-Verlag, Berlin (2002).
64. V. Podzorov, B.G. Kim, V. Kiryukhin, M.E. Gershenson, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B64**, 140406(R) (2001).
65. V. Hardy, A. Maignan, S. Hébert, C. Yaicle, C. Martin, M. Hervieu, M.R. Lees, G. Rowlands, D. Mc K. Paul, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B68**, 220402(R) (2003).
66. A.N. Lavrov, S. Komiya and Y. Ando, *Nature* **418**, 385 (2002).
67. K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto, and J. Zimmer, *Nature* **428**, 55 (2004).
68. G.H. Lander, E.S. Fisher and S.D. Bader, *Adv. Phys.* **43**, 1 (1994).
69. M. Uehara and S.-W. Cheong, *Europhys. Lett.* **52**, 674 (2000).
70. C. Yaicle, C. Martin, Z. Jirak, F. Fauth, G. André, E. Suard, A. Maignan, V. Hardy, R. Retoux, M. Hervieu, S. Hébert, B. Raveau, Ch. Simon, D. Saurel, A. Brûlet, and F. Bourée, *Phys. Rev.* **B68**, 224412 (2003).
71. M.A. Scherling and R.W. Karz, *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum Pub. Corp., New York (1975).
72. T. Wu and J.F. Mitchell, *Phys. Rev.* **B69**, 100405(R) (2004).
73. Ch. Simon, S. Mercone, N. Guiblin, C. Martin, A. Brûlet, and G. André, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 207202 (2002).
74. P.G. Radaelli, R.M. Ibberson, S.-W. Cheong, and J.F. Mitchell, *Physica* **B276-278**, 551 (2000).
75. А.Б. Безносков, Е.Л. Фертман, В.А. Десненко, *ФНТ* **34**, 790 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 624 (2008)].
76. А.Б. Безносков, В.В. Еременко, Е.Л. Фертман, В.А. Десненко, Д.Д. Халявин, *ФНТ* **28**, 1065 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 762 (2002)].
77. E.L. Fertman, A.B. Beznosov, V.A. Desnenko, L.N. Pal-Val, P.P. Pal-Val, and D.D. Khalyavin, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 278 (2007).
78. V.E. Arkipov, N.G. Bebenin, V.P. Dyakina, V.S. Gaviko, A.V. Korolev, V.V. Mashkautsan, E.A. Neifeld, R.I. Zainullina, Ya. M. Mukovskii, and D.A. Shulyatev, *Phys. Rev.* **B61**, 11229 (2000).
79. V. Laukhin, B. Martinez, J. Fontcuberta, and Y.M. Mukovskii, *Phys. Rev.* **B63**, 214417 (2001).
80. E.A. Neifeld, N.G. Bebenin, V.E. Arkipov, K.M. Demchuk, V.S. Gaviko, A.V. Korolev, N.A. Ugryumova, and Ya.M. Mukovskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **295**, 77 (2005).
81. Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденев, С.М. Кузьмин, *ФНТ* **32**, 1222 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 928 (2006)].
82. R.I. Zainullina, N.G. Bebinin, A.M. Burkhanov, V.V. Ustinov, and Y.M. Mukovskii, *Phys. Rev.* **B66**, 064421 (2002).
83. A. Pimenov, S. Tachos, T. Rudolf, A. Loidl, D. Schrupp, M. Sing, R. Claessen, and V.A.M. Brabers, *Phys. Rev.* **B72**, 035131 (2005).

84. Н.Ф. Мотт, *Переходы металл–изолятор*, Наука, Москва (1979); N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1990), p. 35.
85. A. Pimenov, C. Hartinger, A. Loidl, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, and A.M. Balbashov, *Phys. Rev.* **B59**, 12419 (1999).
86. Э.Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979); E.L. Nagaev, *Physics of Magnetic Semiconductors* MIR, Moscow (1983).
87. K.L. Chopra, S. Major, and D.K. Pandya, *Thin Solid Films* **102**, 1 (1983).
88. Scott S. Layne, <http://www.hwsience.com/HWJS/archives/CIO/CIO.html>.
89. А.И. Ахиезер, В.Г. Барьяхтар, С.В. Пелетминский, *Спиновые волны*, Наука, Москва (1967); A.I. Akhiezer, V.G. Bar'yakhtar, and S.V. Peletminskii, *Spin Waves*, Wiley, New York (1968), p. 54.
90. M.W. McCall, A. Lakhtakia, and W.S. Weiglhofer, *Eur. J. Phys.* **23**, 353 (2002).
91. A.L. Rakhmanov, V.A. Yampol'skii, J.A. Fan, Federico Capasso, and Franco Nori, *Phys. Rev.* **B81**, 075101 (2010).
92. V.A. Podolskiy and E.E. Narimanov, *Phys. Rev.* **B71**, 201101 (R) (2005).
93. J.B. Pendry, *Science* **306**, 1353 (2004).
94. Z. Jacob, L.V. Alekseyev, and E. Narimanov, *Opt. Express* **14**, 8247 (2006).
95. D.A. Powell, I.V. Shadrivov, Yu.S. Kivshar, and M.V. Gorkunov, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 144107 (2007).
96. M.V. Gorkunov and M.A. Osipov, *J. Appl. Phys.* **103**, 036101 (2008).
97. M. Lapine, D. Powell, M. Gorkunov, I. Shadrivov, R. Marqués, and Y. Kivshar, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 084105 (2009).
98. T. Driscoll, Hyun-Tak Kim, Byung-Gyu Chae, Bong-Jun Kim, Yong-Wook Lee, N. Marie Jokerst, S. Palit, D.R. Smith, M. Di Ventra, and D.N. Basov, *Science* **325**, 1518 (2009).
99. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, Москва (1974); J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge, University Press (1972).
100. Ж. Винтер, *Магнитный резонанс в металлах*, Мир, Москва (1976); J. Winter, *Magnetic Resonance in Metals*, Oxford, Clarendon Press (1971).
101. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, ГИФМЛ, Москва (1959); L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Cours in Theoretical Physics Vol. 8, Pergamon, London (1959).

Natural negative refractive index media: Perspectives for complex transition metals oxides
(Review Article)

E.L. Fertman and A.B. Beznosov

Possibilities of colossal magnetoresistance (CMR) perovskites and some other complex oxides to possess natural negative refraction index (NRI) have been considered. Physical properties of the compounds have been analyzed from the point of view of the development of tunable metamaterials on their base. Temperature and magnetic field driven 1st order phase transformations in perovskite and spinel oxides leading to nanophase segregated states which may affect negative refraction properties are of particular interest. Magnetic field controllable metamaterials which use the CMR oxides as boundary NRI media for photonic crystals are considered as well.

PACS: 78.20.Ci Optical constants (including refractive index, complex dielectric constant, absorption, reflection and transmission coefficients, emissivity);
41.20.Jb Electromagnetic wave propagation; radiowave propagation;
75.47.Gk Colossal magnetoresistance;
75.47.Lx Magnetic oxides.

Keywords: metamaterials, negative refraction, left-hand media, oxides, magnetoresistance.