

PACS: 71.27.+a, 71.38.+i, 75.50.Cc

В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, В.Ю. Таренков

ЭФФЕКТЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ В МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Методом контактной спектроскопии исследован электронный спектр манганита лантана $La_{0.67}Ca_{0.33}MO_3$ (LCMO). Показано, что в плотности состояний металлической фазы LCMO имеется большая псевдощель, причем на уровень Ферми выходят электронные состояния только с одним направлением спина. Величина наблюдаемой псевдощели $E_g \sim 200\text{--}300\text{ meV}$ указывает на ее корреляционную природу, т.е. на явление электронной фазовой сепарации в манганите с масштабом упорядоченных ферромагнитных областей порядка $10\text{--}30\text{ \AA}$.

Введение

Гибридные структуры типа сверхпроводник–манганит, полупроводник–манганит являются вероятными кандидатами для элементов спиновой электроники – новой области электроники, основанной на управлении спиновыми степенями свободы [1]. Однако в настоящее время интерес к манганитам вызван не столько перспективой их широкого применения, сколько обнаруженным подобием свойств манганитов и купратов. Например, такие разные физические явления, как колоссальное магнитосопротивление манганитов и высокотемпературная сверхпроводимость купратов, тесно связаны с образованием наноструктур – эффектом электронной фазовой сепарации [2], в результате которой даже в металлической фазе электронные спектры манганитов могут иметь псевдощель – особенность, характерную для купратов.

В настоящей работе существование большой псевдощели в манганитах доказано методом контактной спектроскопии. Проявление электронного спектра манганитов в туннельных характеристиках оказалось возможным благодаря поляронному характеру носителей при низких температурах [3]. В таком случае туннельный спектр dI/dV отражает плотность состояний полярного металла – зону проводимости e_{1g}^{\uparrow} , а также края t_{2g} - и $O(2p)$ -зон.

2. Манганиты как сильно коррелированные системы

В ферромагнитной металлической фазе манганиты лантана являются так называемыми «половинными металлами» [2,4]. В этих соединениях на уров-

не Ферми преобладают носители заряда с одним направлением спина. Тем не менее ферромагнитные манганиты по многим свойствам напоминают высокотемпературные сверхпроводники – купраты. Так, по кристаллографической классификации купраты и манганиты относятся к перовскитам [5]. И в купратах, и в манганитах играют роль существенные искажения структуры, обусловленные эффектом Яна–Теллера (ЯТ). Наконец, как в купратах, так и в манганитах особую (не до конца осознанную) роль играют неоднородности наномасштаба ($\sim 10\text{--}30 \text{ \AA}$) [2,6]. И дело не в фазовой неоднородности составов перовскитов, часто имеющей нетривиальный характер [4]. Предполагается, что в манганитах и купратах есть фундаментальная внутренняя причина образования неоднородностей размером $\sim 10 \text{ \AA}$, обусловленная эффектами сильной корреляции электронов в магнитной матрице. Поэтому манганиты, как и купраты, относятся к системам, для которых неприменимы стандартные представления теории ферми-жидкости (см., напр., [7,8] и приведенные там ссылки).

Эффекты сильных корреляций удобно исследовать на примере манганитов лантана, фазовая диаграмма которых изучена в мельчайших подробностях, причем известно также поведение манганитов при высоких давлениях [2–4,9]. В металлической фазе манганита корреляции развиваются на фоне ферромагнитного упорядочения матрицы, поэтому одной из причин неоднородностей наномасштаба могут быть магнитные поляроны («ферроны») [5,9,10]. Гипотеза «ферромагнитных молекул» – ферронов – привлекает возможностью наглядного объяснения явления перехода диэлектрик–металл в манганитах как спонтанной подстройки магнитного момента ферронов при температуре, меньшей температуры Кюри T_C . Однако в трехмерном ферромагнетике сама возможность существования устойчивых магнитных поляронов сомнительна [2]. Поэтому, хотя поляроны и наблюдались в районе T_C [4,11,12], преобладает точка зрения, что при низких температурах $T \ll T_C$ манганиты в металлической фазе есть обычные ферромагнетики, хотя и с аномально-низкой проводимостью [4]. Между тем существование магнитных и (или) диэлектрических поляронов в манганитах при $T \ll T_C$ пролило бы свет на природу явления колоссального магнитосопротивления.

В работе [3] показано, что при низких температурах манганиты в ферромагнитной фазе являются поляронными металлами. Это обстоятельство позволяет обосновать методику определения параметров зонной структуры манганитов методом электронного туннелирования. Дело в том, что при туннелировании в обычные нормальные металлы наблюдение эффектов зонной структуры проблематично [13]. Другая ситуация возникает при туннельном эффекте в поляронный металл, когда туннелирующий «голый» электрон вынужден «одеться» в поляронную «шубу», что отражается на туннельном спектре dI/dV . В таком случае туннельный эффект позволяет непосредственно измерить и псевдощель – наиболее характерную особенность электронного спектра сильно коррелированных систем.

Псевдощель в плотности состояний – подавление плотности состояний квазичастиц в окрестности уровня Ферми. Термин «псевдощель» используется в примесных полупроводниках, например «кулоновская псевдощель» возникает в результате перестройки квантовых уровней примесей под влиянием кулоновского взаимодействия [14]. Но согласно теории фермижидкости в металлах псевдощель должна отсутствовать [15]. Поэтому наблюдение псевдощели в спектре купратов указывает на невозможность описания свойств этих материалов в рамках стандартных представлений о физике металлов. Соответственно неоднократно высказывалось мнение, что псевдощелевое состояние в металлической фазе – это новое состояние материи [16,17]. Это ситуация, когда в системе кулоновское, электрон-фононное и магнитное взаимодействия одинаково актуальны. Вот почему невозможно выполнить разложение по малому параметру, и проблему нельзя (пока) решить даже численно. В купратах псевдощель обнаружена разными экспериментальными методами [18], причем наблюдаются две псевдощели – «малая» и «большая». «Малая», по-видимому, происходит от остаточных сверхпроводящих флуктуаций [19], тогда как «большая» имеет корреляционную природу, т.е. связана с расслоением CuO_2 -плоскостей на «полоски» (страйп-структуры) в результате эффектов электронной корреляции [6]. В манганитах аналогичная по природе корреляционная псевдощель наблюдается в слоистых (2D) структурах методом фотоэмиссионной спектроскопии с высоким угловым разрешением (ARPES) [20]. Расчеты в t - J -модели показывают [21], что корреляционная псевдощель возникает вследствие электронной фазовой сепарации. Однако вычисления [21] и эксперимент [20] были ограничены двумерным пределом, когда магнитные поляроны еще имеют область устойчивости.

В настоящей работе методом электронного туннелирования показано, что «трехмерный» манганит $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ также имеет псевдощель, аналогичную по характеру и величине псевдощели, наблюдаемой в купратах. Поэтому, если данные работы [21] удастся расширить на случай трех измерений, то полученный результат будет серьезным аргументом в пользу электронной фазовой сепарации в манганите $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ при низких температурах.

3. Эксперимент

Для экспериментального исследования зонных эффектов в манганитах нами использовался метод электронного туннелирования. Основные измерения выполнены на контактах $\text{Ag-La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ с температурой Кюри $T_C = 265 \pm 10$ К. Точечные туннельные контакты приготавливали на свежем сколе микрокристалла $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Туннельный барьер в контактах с благородными металлами возникает в результате диффузии кислорода с приповерхностных слоев манганита, что приводит к уменьшению числа носителей заряда, т.е. в соответствии с фазовой диаграммой [2,4] – к диэлек-

тризации приповерхностного слоя манганита. Эксперимент проводили при температуре кипения жидкого гелия (или азота). Во всех случаях при записи вольт-амперных характеристик сохранялся пузырьковый режим кипения жидкости, что свидетельствует о хорошей стабильности температуры образца [22]. В подавляющем большинстве случаев наблюдали два основных типа туннельного спектра $G(V) = dI/dV$ (рис. 1, 2). Характеристику типа рис. 1 можно аппроксимировать выражением $G(V) = G_0 + q|eV|^\gamma$, где V – напряжение на барьере, e – заряд электрона, q – константа, параметр $\gamma = 1.0$ – 1.3 . Как известно, образование в туннельном спектре «прямых линий» (рис. 1) можно объяснить механизмом туннелирования через локализованные уровни примесных состояний, которые возникают в аморфном туннельном барьере [23].

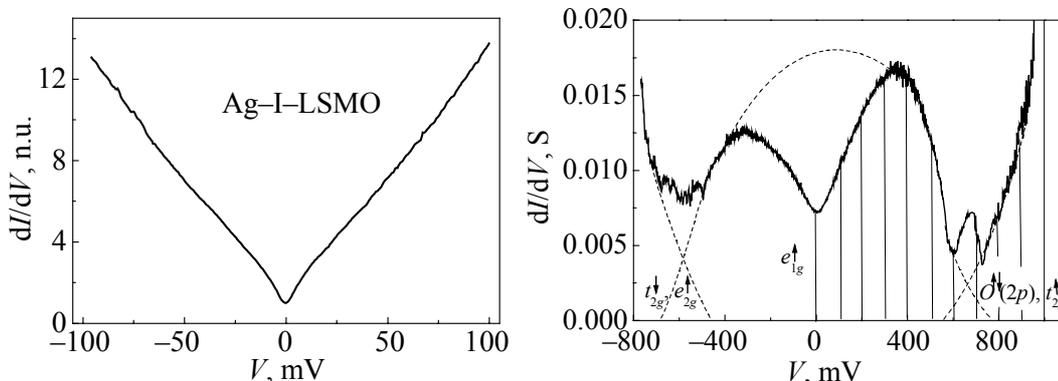


Рис. 1. «Прямые линии» в проводимости туннельных контактов с манганитами

Рис. 2. Проводимость контакта $\text{Ag-I-La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MO}_3$. Заштрихованы состояния, занятые электронами. Пунктиром показаны предполагаемые парциальные плотности состояний

Наибольший интерес вызывают характеристики, отражающие электронный спектр объема манганита (рис. 2). Наблюдаемые значительные изменения туннельной проводимости dI/dV нельзя объяснить эффектами неупругого туннелирования [13], для которых характерные вариации туннельной проводимости составляют проценты. Кроме того, спектр типа представленного на рис. 2 неоднократно повторялся, причем основные особенности спектра (положение характерных максимумов и минимумов на зависимостях dI/dV) совпадали для разных контактов. Эта повторяемость дает основание связать наблюдаемый спектр с особенностями зонной структуры манганита. Возможность непосредственного измерения зонной структуры манганита можно обосновать строго, если принять за основу, что динамика заряда в манганитах имеет поляронный характер [3]. В таком случае туннельный спектр отражает особенности зонной структуры аналогично тому, как при туннелировании в сверхпроводники в спектре отражаются особенности спектра квазичастиц.

Согласно рис. 2 туннельный спектр dI/dV разбивается на три основные части. Непосредственно к уровню Ферми (напряжение $V = 0$) примыкают

состояния электронной e_{1g}^{\uparrow} -зоны с полной шириной $W \approx 1.2$ eV, причем наблюдаемая ширина заполненных (заштрихованных) состояний (~ 600 meV) практически совпадает с результатом, полученным ранее методом электрон-позитронной аннигиляции [24]. Однако, в отличие от туннельного эффекта, которому доступны электронные состояния как выше, так и ниже уровня Ферми, при электрон-позитронной аннигиляции фиксируются только заполненные состояния. Поэтому в работе [24] состояния выше уровня Ферми не измерялись, а находились путем интерполяционной процедуры, основанной на подгонке расчета в приближении локальной спиновой плотности (LSDA) под наблюдаемый размер поверхности Ферми манганита. Эта процедура позволила авторам получить достаточно корректные данные о форме и размере поверхности Ферми, но привела к завышенным значениям полной ширины e_{1g}^{\uparrow} -зоны, так как расчет в схеме LSDA не принимает во внимание эффект поляронного сужения электронной зоны [25]. С другой стороны, сравнение результатов рис. 2 с поверхностью Ферми, приведенной в работе [24], показывает, что наблюдаемая «поляронная» зона – это e_{1g}^{\uparrow} -зона в окрестности точки M , где она имеет дырочный характер. То есть псевдощель наблюдается в дырочной части поверхности Ферми. Отметим также, что наблюдаемое нами экспериментальное значение полной ширины e_{1g}^{\uparrow} -зоны манганита $W \approx 1.2$ eV близко к теоретическим оценкам, приведенным в ряде работ [2,5]. Однако такое сравнение не вполне корректно, поскольку главной особенностью туннельного спектра является большая псевдощель – провал в плотности разрешенных уровней в окрестности уровня Ферми (рис. 2).

Наблюдаемая величина псевдощели $2E_g \sim 600$ meV примерно в три раза больше аналогичной «большой» псевдощели в купратах [18,26,27]. Однако характер «большой» псевдощели в купратах и манганитах одинаковый, плотность состояний в районе псевдощели можно описать зависимостью $dI/dV \sim N(E) = N(0) + p|E|^{\beta}$, где p – константа, а параметр $\beta = 0.7-0.8$ существенно отличается от параметра $\gamma = 1.0-1.3$, соответствующего «кулоновской псевдощели» (см. рис. 1). Благодаря псевдощели на уровне Ферми плотность электронных состояний $N(0)$ манганита подавляется в несколько раз, но не до нуля, что также радикально отличает наблюдаемую псевдощель от «кулоновской» в системе заряженных примесей (см. рис. 1). Существенно, что на уровень Ферми выходят только e_{1g} -состояния со спином \uparrow , т.е. в идеале манганит $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ является 100%-м половинным металлом, хотя измерения спиновой поляризации методом андреевского отражения [28] дают только 85%-ю степень поляризации. Как обсуждается в работе [28], такая неполная поляризация, по-видимому, обусловлена неоднородностью манганитов, т.е. электронной фазовой сепарацией. В купратах большой размер псевдощели соответствует страйп-структурам [6], по аналогии в манганитах

размеру псевдощели $E_g \sim 300$ meV должны соответствовать ферромагнитные включения наноразмера порядка 10–20 Å (возможно, это ферроны, но не сферической формы). Наконец, отметим, что туннельный спектр (рис. 2) показывает также верхнюю границу зон t_{2g}^{\uparrow} и $O(2p)^{\uparrow\downarrow}$, которые довольно далеко (более чем на 1 eV) отстают от уровня Ферми и не перемешиваются с дырочной частью e_{1g}^{\uparrow} -зоны. Наблюдается только перекрытие хвостов электронной части e_{1g}^{\uparrow} -зоны с зонами t_{2g}^{\uparrow} и $O(2p)^{\uparrow\downarrow}$, что дает пик в туннельной проводимости при напряжении $V \approx 650$ meV. Достаточно далеко от уровня Ферми отстоит и t_{2g}^{\downarrow} -зона, что подтверждается расчетами в технике LDA (LSDA) + U , при которой учитывается кулоновское отталкивание U электронов на одном узле [29]. Без учета кулоновского отталкивания расчеты зонной структуры манганита показывали сильное пересечение t_{2g}^{\downarrow} -зоны с уровнем Ферми [30], что противоречит эксперименту (рис. 2). Наконец, из левой части рис. 2 следует, что расщепление между зонами e_{1g}^{\uparrow} и e_{2g}^{\uparrow} достаточно велико (~ 200 – 400 meV), поэтому эффекты Яна–Теллера играют значительную роль и в металлической фазе манганита.

4. Заключение

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. При низких температурах динамика заряда в металлической фазе манганита лантана $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ в значительной степени обусловлена решеточными поляронами малого радиуса.

2. В спектре квазичастиц манганита $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ имеется большая псевдощель, по характеру и величине аналогичная псевдощели, наблюдаемой в спектре купрата $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [18,27]. Поэтому по аналогии с купратами есть все основания считать, что в манганитах реализуется *электронная фазовая сепарация* на объекты наноразмера, нечто вроде «магнитных» страйп-структур [31]. Проблема устойчивости таких структур является предметом дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

3. В отличие от манганитов температурная зависимость туннельных контактов с купратами не демонстрирует характерного [3] «поляронного» поведения. Это означает, что между купратами и манганитами имеется принципиальное отличие: манганиты являются поляронными металлами, тогда как купраты – нет, хотя и купраты и манганиты относятся к одному классу сильно коррелированных систем.

1. S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).

2. *E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
3. *Д.И. Бойченко, В.А. Бойченко, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко*, ФТВД **16**, № 3, 76 (2006).
4. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
5. *В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов*, ФНТ **26**, 231 (2000).
6. *S.A. Kivelson, I.P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J.M. Tranquada, A. Kapitulnik, C. Howald*, Rev. Mod. Phys. **75**, 1201 (2003).
7. *Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин*, УФН **171**, 121 (2001).
8. *Л.Б. Иоффе, А.Д. Миллис*, УФН **168**, 672 (1998).
9. *Э.Л. Нагаев*, УФН **168**, 917 (1998).
10. *М.Ю. Каган, К.И. Кугель*, УФН **171**, 577 (2000).
11. *D.M. Edwards*, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
12. *H.M. Röpnow, Ch. Renner, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura*, Nature **440**, 1025 (2006).
13. *Е.Л. Вольф*, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
14. *Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос*, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1968).
15. *А.А. Абрикосов*, Основы теории металлов, Наука, Москва (1987).
16. *C.M. Varma, Z. Nussinov, Wim van Saarloos*, Phys. Rep. **361**, 267 (2002).
17. *M.R. Norman, D. Pines, C. Kallin*, cond-mat/0507031 (2005).
18. *T. Timusk, B. Statt*, Rep. Prog. Phys. **62**, 61 (1999).
19. *V.M. Loktev, R.M. Quick, S.G. Sharapov*, Phys. Rep. **349**, 1 (2001).
20. *N. Mannella, W. Yang, X.J. Zhou, H. Zheng, J.F. Mitchell, J. Zaanen, T.P. Devereaux, N. Nagaosa, Z. Hussain, Z.-X. Shen*, Nature **438**, 474 (2005).
21. *A. Moreo, S. Yuniki, E. Dagotto*, Phys. Rev. Lett. **83**, 2773 (1999).
22. *Б.И. Веркин, Ю.А. Кириченко, К.В. Русанов*, Теплообмен при кипении криогенных жидкостей, Нукова думка, Киев (1987).
23. *А.И. Дьяченко*, ФТВД **8**, № 3, 47 (1998).
24. *E.A. Livesay, R.N. West, S.B. Dugdale, G. Santi, T. Jarlborg*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, L279 (1999).
25. *Поляроны*, Ю.А. Фирсов (ред.), Наука, Москва (1975).
26. *A. Kanigel, M.R. Norman, M. Randeria, U. Chatterjee, S. Suoma, A. Kaminski, H.M. Fretwell, S. Rosenkranz, M. Shi, T. Sato, T. Takahashi, Z.Z. Li, H. Raffy, K. Kadowaki, D. Hinks, L. Ozyuzer, J.C. Campuzano*, Nature Physics **2**, 447 (2006).
27. *T. Ekino, Y. Sezaki, H. Fujii*, Phys. Rev. **B60**, 6916 (1999).
28. *А.И. Дьяченко, В.А. Дьяченко, В.Ю. Таренков, В.Н. Криворучко*, ФТТ **48**, 407 (2006).
29. *G. Trimarchi, N. Binggeli*, Phys. Rev. **B71**, 035101 (2005).
30. *W.E. Pickett, David J. Singh*, Phys. Rev. **B53**, 1146 (1996).
31. *V.J. Emery, S.A. Kivelson, J.M. Tranquada*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **96**, 8814 (1999).

V.A. Boychenko, A.I. Dyachenko, V.N. Krivoruchko, V.Yu. Tarenkov

BAND-STRUCTURE EFFECTS IN LANTHANUM MANGANITES

The contact spectroscopy method has been used to study the electronic spectrum of lanthanum manganite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MO}_3$ (LCMO). It is shown that in the density of states of

LCMO metallic phase there is a large pseudogap, the Fermi level being reached by electronic states with only one spin direction. The pseudogap value, $E_g \sim 200\text{--}300$ meV points to its correlation nature, i.e. to the phenomenon of electron phase separation in the manganite with the scale of ordered ferromagnetic regions of the order of $10\text{--}30$ Å.

Fig. 1. «Straight lines» in conductivity of tunnel junctions with manganites

Fig. 2. Conductivity of Ag-I-La_{0.67}Ca_{0.33}MO₃ junction. The dashed are states occupied by electrons. Dotted line – hypothetical partial densities of states