

# Спиновая поляризация и андреевское отражение носителей заряда в точечных контактах (LaCa)MnO/сверхпроводник

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

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,  
83114 Донецк, Украина

Email: krivoruc@krivoruc.ffi.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 9 марта 2005 г.

В окончательной редакции 25 июля 2005 г.)

Методом точечной андреевской спектроскопии исследована спиновая поляризация носителей заряда в  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  (LCMO). В качестве сверхпроводящих электродов использованы материалы Pb и  $\text{MgB}_2$ . Во всех случаях восстановленная по проводимости точечных контактов LCMO/сверхпроводник спиновая поляризация транспорта не превышала 80–85%. Рассмотрены различные модели протекания тока в контактах сверхпроводник/ферромагнетик и возможные причины неполной спиновой поляризации тока в манганитах. Наблюдаемая в контактах Шарвина (площадь контакта  $\sim 10^4 \text{ \AA}^2$ ) степень спиновой поляризации носителей заряда наиболее естественно объясняется в модели расслоения кристалла на магнитные фазы наноразмерного масштаба, из которых только одна соответствует состоянию ферромагнитного металла с полной поляризацией носителей заряда по спину.

PACS: 74.45.+c, 74.50.+g, 74.81.-g

## 1. Введение

Ферромагнитные половинные металлы (half-metals) — металлы с полной поляризацией носителей заряда по спину — вызывают в настоящее время повышенный интерес (см. например, [1]). В таких соединениях на уровне Ферми ненулевую плотность состояний имеют только носители заряда одной ориентации спина. В результате при низких температурах половинный металл фактически является металлом только для электронов с одной проекцией спина (spin majority), в то время как для электронов с противоположной проекцией спина (spin minority) — это диэлектрик. Материалы с такими характеристиками крайне необходимы для нового направления в современной электронике — спиновой электронике — как природные „источники“ и „приемники“ поляризованных по спину носителей заряда [1]. Отметим также, что половинные металлы интересны и с точки зрения фундаментальных исследований как системы, для которых не применимы, например такие стандартные представления теории Ферми-жидкости как квазичастицы (см., например, [12] и ссылки там). Одним из результатов интенсивных исследований манганитов лантана с колоссальным магниторезистивным эффектом стал вывод о том, что манганиты в ферромагнитной металлической фазе следует относить к половинным металлам [3–6].

Согласно современным представлениям [4] (см., также обсуждение в [7]), ферромагнитное упорядочение в манганитах лантана возникает благодаря „двойному обмену“ между ионами марганца  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , находящимися в эквивалентных кристаллографических позициях, через ион кислорода. Поскольку носитель заряда есть „коллективизированный“ электрон (дырка) связи  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ , прямым следствием двойного обмена и взаимодействия Хунда является сильное рас-

щепление зоны проводимости по спину. Конкретная величина расщепления зависит от состава, но расщепление всегда достаточно велико, чтобы в ферромагнитной фазе приводить к почти полной спиновой поляризации тока. В то же время, поскольку ион  $\text{Mn}^{3+}$  в кубическом кристалле является ян-теллеровским ионом, электронная конфигурация  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  характеризуется наличием локализованных решеточных искажений. Иными словами, в кристалле носитель заряда есть заряженный магнитоупругий полярон. Проводящие свойства системы в целом определяются конкуренцией между самолокализацией электронов в поляроны малого радиуса и их делокализацией при переходе в ферромагнитное состояние. Вместе с тем полная спиновая поляризация тока в этих соединениях экспериментально почти никогда не наблюдалась и вопрос о степени спиновой поляризации носителей заряда  $P_C$  для манганитов нельзя считать окончательно решенным.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  является типичным и одним из наиболее изученных представителей семейства материалов, обладающих гигантским магниторезистивным эффектом. В то же время величина  $P_C$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  определялась только методами туннельного спинового клапана [8]; косвенно о возможности полной поляризации носителей заряда в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  свидетельствуют также измерения туннельной плотности состояний манганита [9]. В настоящей работе для измерения спиновой поляризации в  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  (LCMO) использован метод андреевской спектроскопии. Идея эксперимента основана на специфике андреевского отражения электронов от границы ферромагнитный металл/сверхпроводник (F/S) [10–13]. Как известно [14], при обычном отражении от границы сверхпроводник/нормальный (N) металл, проникающий из N металла электрон со спином, например  $\uparrow$ , образует в сверхпроводнике куперовскую пару (два электрона

со спинами  $\uparrow\downarrow$ ). Необходимый для этого электрон со спином  $\downarrow$  изымается из  $N$  металла; в результате в  $N$  металле образуется дырка с противоположным импульсом и ориентацией спина  $\uparrow$ . Такой механизм прохождения тока реализуется, если в  $N$  металле имеются занятые электронные состояния со спином  $\downarrow$ . Для идеального половинного металла с полной поляризацией ( $P_C = 1$ ) таких состояний нет. Носители заряда с энергией  $\varepsilon$ , меньшей величины сверхпроводящей энергетической щели  $\Delta$ , не могут участвовать в образовании куперовской пары и полностью отражаются от  $F/S$  границы в ферромагнитный металл. Соответственно проводимость контакта близка к нулю. Если же поляризация ферромагнитного металла не полная, то ток через контакт разделяется на поляризованную и неполяризованную компоненты. Неполяризованная компонента участвует в процессе обычного андреевского отражения, тогда как поляризованная, при  $eV < \Delta$ , не вносит вклад в ток (здесь  $V$  — напряжение смещения на контакте,  $e$  — заряд электрона). При отсутствии барьера на границе результирующая проводимость контакта стремится к пределу  $G(eV \rightarrow 0)/(2G_N) = 1 - P_C$  [10]. Таким образом, измерение проводимости  $S/F$  контакта позволяет непосредственно определить поляризацию  $P_C$  носителей заряда в ферромагнитном металле.

Теория рассматривает различные режимы проводимости точечного  $S/F$  контакта: баллистический, диффузный, тепловой и возможное дополнительное рассеяние в области интерфейса ферромагнетик — сверхпроводник. К сожалению, в реальном эксперименте характер проводимости исследуемых микроконтактов часто является промежуточным и не может быть однозначно идентифицирован. Например, в большинстве случаев контакты с манганитами находятся на границе диффузного,  $l \ll d$ , и баллистического,  $l \gg d$ , режимов (здесь  $l$  — длина свободного пробега носителей заряда,  $d$  — диаметр контакта). Это делает анализ экспериментальных результатов нетривиальным [11,12].

Для повышения достоверности результатов в качестве инжекторов использовались разные сверхпроводящие материалы: свинец и диборид магния. Обработка результатов измерений и, в частности, расчеты величины  $P_C$  проводились в рамках различных моделей контактов, в том числе и рассмотренных в [11,13]. Во всех случаях наблюдаемый коэффициент поляризации носителей заряда в  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  составлял  $P_C = 0.8-0.85$ . Обсуждаются различные причины, из-за которых найденная методом андреевской микроконтактной спектроскопии спиновая поляризация тока в манганитах не является полной. Одна из возможностей — выход на уровень Ферми минорной энергетической зоны электронов со спином  $\downarrow$ . Альтернативное объяснение основано на современных представлениях о фазовой сепарации в манганитах в нанометрическом масштабе (см. например, [4,7,5]). Согласно такой модели, в объеме микрокристаллов  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  имеются антиферромагнитные вкрапления размером  $\sim 10 \text{ \AA}$  с плохой, но металлической проводимостью, что и проявляется при андреевском отражении носителей заряда.

## 2. Эксперимент

Для получения образцов, керамический порошок  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ , изготовленный по стандартной технологии, прессовался в виде пластинок размером  $0.1 \times 1 \times 10 \text{ mm}$  под давлением  $P = 20 \text{ kbar}$ . Последующий отжиг при  $T = 1250^\circ\text{C}$  в течение восьми часов приводил к росту в пластинке микрокристаллов с размером  $5-10 \mu\text{m}$ . Согласно рентгеновскому анализу, полученные образцы были однофазными с параметрами решетки, соответствующими данным [3,4]. Переход диэлектрик–металл наблюдался в окрестности перехода в магнитно-упорядоченное состояние с температурой Кюри  $260-270 \text{ K}$ . Пример зависимости сопротивления пластины LCMO от температуры  $R(T)$  приведен на рис. 1.

Токовые и потенциальные контакты на пластинках были приготовлены нанесением серебряной пасты с последующим нагревом до  $450^\circ\text{C}$ , обеспечивающим диффузию серебра в поверхностный слой образца. Контакты имели переходное сопротивление  $R_{\square} = 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Магниторезистивный эффект (относительное изменение сопротивления в магнитном поле  $\delta R/R(H)$ ) при азотной температуре и  $H = 300 \text{ Oe}$  составлял всего  $0.3\%$ , что указывает на несущественный вклад контактов между гранулами в проводимость образцов [16]. Ряд измерений также был проведен на эпитаксиальных пленках, полученных лазерным испарением, где в качестве мишени использовалась полученная нами шихта LCMO.

Контакты для спектроскопических исследований приготавливались как на отдельных микрокристаллах, так и на эпитаксиальных пленках прижимом острия сверхпроводника к поверхности образца. Сопротивление контактов регулировалось деформацией пластинки из берилли-

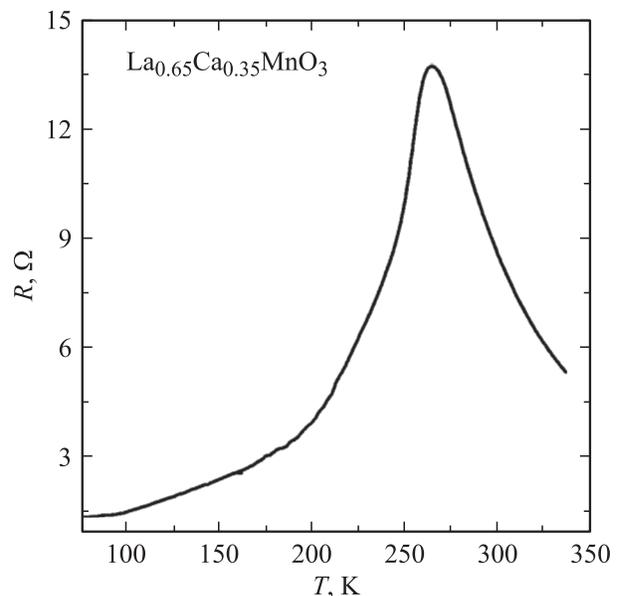
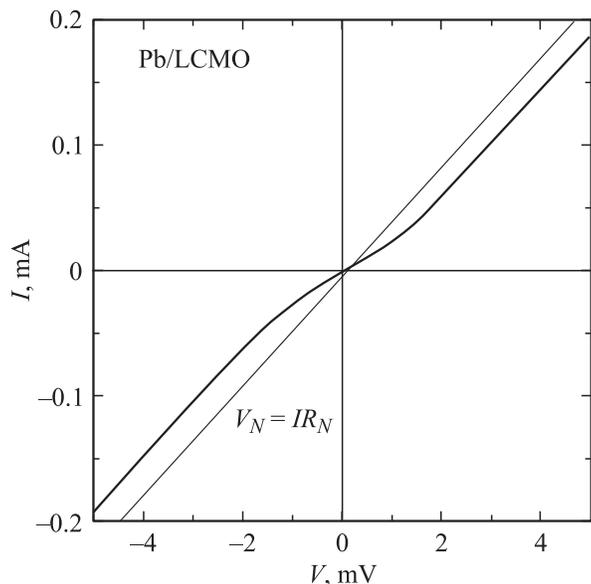
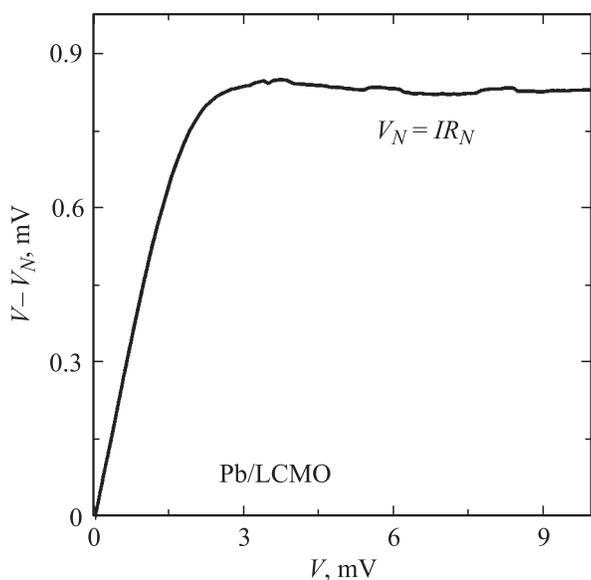


Рис. 1. Зависимость сопротивления пластины  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  от температуры.



**Рис. 2.** ВАХ андреевского контакта  $\text{Pb}/\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ ,  $T = 4.2\text{ K}$ ; показана также ВАХ контакта в нормальном состоянии инжектора  $\text{Pb}$  ( $V_N = IR_N$ ).

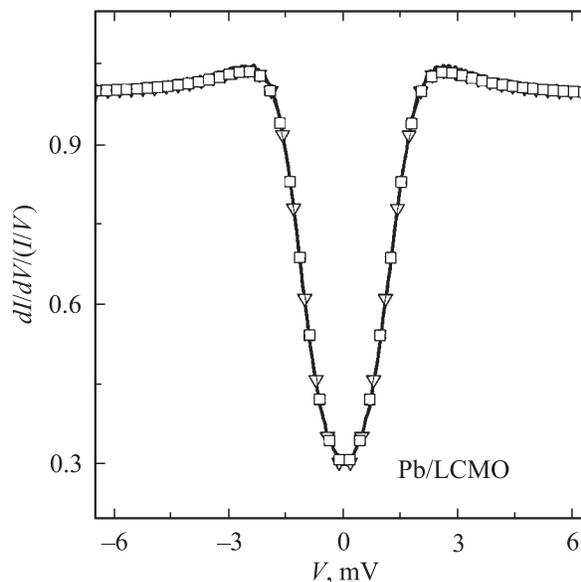


**Рис. 3.** Зависимость избыточного потенциала  $\delta V = V - IR_N$  от напряжения на контакте  $\text{Pb}/\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ . Зависимость  $\delta V(V)$  выходит на асимптоту  $\delta V \approx 0.85\text{ mV}$ , что соответствует  $\Delta_{\text{Pb}} = 1.3\text{ meV}$ ;  $T = 4.2\text{ K}$ .

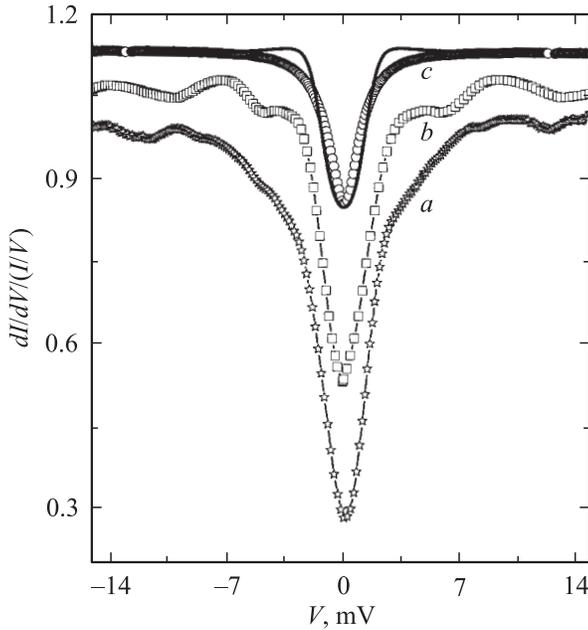
своей бронзы, плавно поджимающей острие сверхпроводника. В качестве сверхпроводящих электродов использовались:  $\text{Pb}$  (температура сверхпроводящего перехода  $T_C = 7.2\text{ K}$ ) и  $\text{MgB}_2$  ( $T_C = 37\text{ K}$ ). Природа образовавшихся контактов определялась по характеру его проводимости в широком интервале напряжений смещения при температурах выше  $T_C$ . Характеристики динамической проводимости  $dI/dV$  были получены с использованием модуляционного метода.

Для контактов металлического типа (контакты Шарвина [17]) наблюдались близкие к линейной зависимости проводимости контакта от напряжения смещения. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) таких контактов (рис. 2) имела избыточное напряжение (рис. 3), т.е. постоянный сдвиг  $I$ - $V$  зависимости на величину  $\delta V$  относительно ВАХ в нормальном состоянии контакта  $V_N = IR_N$ .

Для определения степени спиновой поляризации тока выбирались контакты с минимальным значением параметра „туннельности“ —  $Z$  в теории ВТК [18]. На рис. 4 приведены типичные результаты экспериментальных измерений  $dI/dV$  (сплошная кривая) и теоретической обработки данных (точки), полученные на контактах  $\text{LSMO}/\text{Pb}$ . Некоторые аналогичные результаты для контактов  $\text{LCMO}/\text{MgB}_2$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pb}$  и (пленка- $\text{LSMO})/\text{Pb}$  представлены на рис. 5 (кривые  $a$ – $c$  соответственно). Обработка результатов измерений и, в частности, расчеты величины  $P_C$  проводились в рамках различных моделей контактов [11–13]. Благодаря высокой прозрачности исследованных контактов ( $Z \leq 0.3$ ) расхождение между величиной  $P_C$ , восстановленной с использованием формул баллистического предела [11] и по более точным выражениям работы [13], не превышало 5%. В ряде случаев в проводимости контактов  $\text{LSMO}/\text{Pb}$  и  $\text{LCMO}/\text{MgB}_2$  наблюдались особенности, которые, по-видимому, обусловлены фоновой структурой инжектора (манганита) кривые ( $a$  и  $b$  на рис. 5). Известно, что наиболее благоприятные условия для



**Рис. 4.** Нормированная проводимость  $(dI/dV)/(IV)$  контакта  $\text{Pb}/\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ ; сплошная линия — эксперимент;  $T = 4.2\text{ K}$ . Расчет в баллистическом приближении по формулам (4)–(8) (треугольники) дает следующие значения параметров теории:  $\Delta = 1.3\text{ meV}$ ,  $P_C = 0.75$ ,  $Z = 0.7$ . Расчет в диффузионном пределе (выражения (4) и (13)) для параметров теории восстанавливает следующие значения:  $T_{\uparrow} = 0.9$ ,  $T_{\downarrow} = 0.1$ ,  $P_C = 0.8$ ,  $Z = 0$ .



**Рис. 5.** Нормированная проводимость  $(dI/dV)/(I/V)$  контактов (a)  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3/\text{MgB}_2$ , (b)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pb}$  и (c) контакта  $\text{Pb}/\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ -пленка (для наглядности кривые смещены вдоль оси ординат). В случае (c) контакт находится в термическом режиме, и в обычных приближениях (разд. 3) согласовать теоретическую зависимость (сплошная линия) с экспериментом (точки) не удается. Восстановленные параметры спиновой поляризации носителей заряда равны:  $P_C \approx 0.83, 0.78$  и  $0.65$  соответственно;  $T = 4.2$  К.

отражения фоновой структуры в проводимости  $S/N$  контактов выполняются в баллистическом пределе, когда длина свободного пробега много больше диаметра контакта [19] (см. далее). В проводимости некоторых контактов фиксировалось также аномальное уширение, вызванное эффектами разогрева (кривая c на рис. 5).

### 3. Модели контакта, анализ экспериментальных данных

При анализе экспериментальных спектров андреевских контактов с манганитами обычно предполагается, что точечные контакты, приготовленные на совершенных кристаллах (пленках) LCMO, находятся в баллистическом режиме, когда упругая длина свободного пробега электронов  $l$  существенно больше диаметра контакта  $d$ . В таком случае можно считать, что практически все напряжение  $V$  приложено непосредственно к самому контакту, в результате чего по обе стороны от контакта металлы находятся в равновесном состоянии с функциями распределения Ферми  $f(E - eV, T)$  для нормального металла и  $f(E, T)$  для сверхпроводника. Диаметр  $d$  такого точечного контакта с сопротивлением  $R_N$  можно

оценить из формулы Векслера

$$R_N \approx \frac{4}{3\pi} \frac{\rho l}{d^2} + \frac{\rho}{2d}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление кристалла. В металлах длину свободного пробега  $l$  можно восстановить из известной формулы для проводимости  $\sigma$

$$\sigma = e^2 N(E_F) D, \quad D = l v_F / 3, \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии электронов,  $N(E_F)$  — плотность состояний, а  $v_F$  — скорость электронов на поверхности Ферми. Для монокристаллов и пленок LCMO ( $x = 0.3-0.25$ ) характерно значение  $\rho(T = 4.2 \text{ К}) \sim 100-150 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  [20], что, возможно, является оценкой сверху. В качестве оценки возьмем нижнее значение  $\rho \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Для скорости Ферми  $v_F$  и плотности состояний  $N(E_F)$  используем значения, полученные в [21]:  $v_F^\uparrow = 7.4 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$  и  $N^\uparrow(E_F) = 0.58 \text{ eV}^{-1}$  (на ион Mn; для пересчета на единицу объема следует разделить это значение на объем элементарной ячейки  $\Omega = a^3$ , где постоянная кубической решетки  $a = 3.86 \text{ \AA}$  [3,4]). Отметим, что значение  $N^\uparrow(E_F)$ , полученное методом LSDA (local spin-density approximation) [21], несколько завышено, так как в окрестности уровня Ферми в манганитах наблюдается большая псевдощель [4,20,22,23], в результате чего плотность состояний на уровне Ферми  $N^\uparrow(E_F)$  подавлена по сравнению с зонным значением. Учитывая это обстоятельство, в оценках примем эффективным значением  $N^\uparrow(E_F)_{\text{эф}} \approx N^\uparrow(E_F)/3$ . Используя указанные значения величин, из соотношения (2) для длины свободного пробега получаем  $l \sim 100 \text{ \AA}$ . В случае контактов с характерным сопротивлением  $R_N \sim 100 \text{ Ohm}$ , согласно (1), это соответствует диаметру контакта  $d \sim 100 \text{ \AA}$ . Соотношение  $l \sim d$  означает, что исследуемые микроконтакты находятся на границе диффузного ( $l \ll d$ ) и баллистического ( $l \gg d$ ) режимов проводимости. В частности, проводимость более низкоомных контактов близка к диффузному типу, а проводимость более высокоомных — к баллистическому.

а) Контакты с баллистическим типом проводимости. В случае контактов с баллистическим механизмом проводимости проводимость контакта  $G$  удобно представить в виде двух аддитивных слагаемых [10]: неполяризованной части  $G_{NS}$  (соответствующей андреевскому контакту с немагнитным металлом) и полностью поляризованной части  $G_{PS}$  (контакт сверхпроводник-ферромагнетик с полной поляризацией носителей заряда). Характер проводимости андреевского контакта с немагнитным металлом был изучен ранее в работе [18]. В частности, рассеяние на границе моделируется  $\delta$ -потенциальным барьером с безразмерной амплитудой  $Z$ : при этом случай  $Z = 0$  соответствует пределу чистой поверхности раздела, а значения  $Z > 5$  отвечают туннельному характеру проводимости. Отметим, что, если контактирующие  $N$  и  $S$  металлы имеют

разные фермиевские скорости,  $v_{FN} \neq v_{FS}$ , эффективный параметр  $Z \neq 0$ , даже если на границе раздела полностью отсутствует какое-либо рассеяние носителей заряда. Легко убедиться, что эффективный потенциальный барьер на границе характеризуется в таком случае параметром

$$Z = Z_0^2 + \frac{(1+r)^2}{4r} - 1, \quad (3)$$

где  $r = v_{FN}/v_{FS}$ , а  $Z_0$  — характеризует потенциальный барьер на контакте при равных фермиевских скоростях металлов. Андреевская проводимость  $N/S$  контакта дается известным выражением [18]

$$G_{NS}(V) = G_{NN} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df(E - eV, T)}{dV} \times [1 + A_N(E, Z) - B_N(E, Z)] dE, \quad (4)$$

где  $G_{NN}$  — проводимость при  $eV \gg \Delta$ , а энергия электрона  $E$  отсчитывается от уровня Ферми сверхпроводника. Функция  $A_N(E, Z)$  дает вероятность андреевского отражения (т.е. отражения с трансформацией электрона в дырку), а  $B_N(E, Z)$  соответствует обычному отражению. Сумма вкладов  $G_{0N} = 1 + A_N - B_N$  в (4) равна

$$G_{0N}(E) = \begin{cases} \frac{2(1+\beta^2)(1+Z^2)}{\beta^2+(1+2Z^2)^2}, & E < \Delta(T), \\ \frac{2\beta(1+Z^2)}{1+\beta+2Z^2}, & E > \Delta(T), \end{cases} \quad (5)$$

где  $\beta = E/\Delta^2 - E^2$ . В общем случае зависимость энергетической щели сверхпроводника  $\Delta(E)$  от энергии  $E$  приводит к появлению особенностей в проводимости контакта  $G(V)$  при напряжении смещения  $eV = \Delta_0 + \hbar\omega_i$ , где  $\Delta_0$  — параметр энергетической щели БКШ, а  $\hbar\omega_i$  — положение пиков в фоновой плотности состояний инжектора (манганита) [19]. Именно таким является, по-видимому, физическое происхождение наблюдаемой тонкой структуры проводимости некоторых контактов LCMO/MgB<sub>2</sub> и LSMO/Pb (рис. 5, кривые *a* и *b*).

Проводимость полностью поляризованного канала  $G_{PS}$  можно представить в аналогичной форме

$$G_{PS}(V) = G_{NF} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df(E - eV, T)}{dV} \times [1 + A_P(E, Z) - B_P(E, Z)] dE, \quad (6)$$

где  $G_{NF}$  есть проводимость канала при  $eV \gg \Delta$ , параметр  $A_P$  описывает андреевское отражение для поляризованного тока, а  $B_P$  — „обычное“ отражение. При  $|E| < \Delta$  для полностью поляризованных электронов андреевское отражение невозможно и функция  $A_P = 0$ : электрон со спином „вверх“ не может найти партнера со спином „вниз“, что необходимо для создания куперовской пары. При  $|E| > \Delta$  имеем

$$G_{0P} = 1 + A_P - B_P = \frac{4\beta(1+Z^2)}{(1+\beta)^2 + 4Z^2}. \quad (7)$$

В общем случае в проводимости участвуют оба канала, поэтому полная проводимость контакта есть сумма вкладов

$$G(V) = (1 - P_C)G_{NS}(V) + P_C G_{PS}(V), \quad (8)$$

где  $G_{NS}(V)$  и  $G_{PS}(V)$  соответственно даются формулами (4) и (6).

Рис. 4 иллюстрирует типичные результаты обработки экспериментальных данных для контакта Pb/LCMO по формулам (4)–(8). Восстановленные значения параметров теории равны:  $Z = 0.75$ ,  $\Delta = 1.3$  meV и  $P_C = 0.75$ . Полученное эффективное значение параметра  $Z$  может быть обусловлено разностью скорости электронов на уровне Ферми в свинце и в манганите: согласно формуле (3), при  $Z_0 = 0$  и  $Z = 0.75$  выполняется равенство

$$r = v_F^{\text{Pb}} v_F^{\text{LCMO}} \approx 3. \quad (9)$$

б) Контакты с диффузионным типом проводимости. Для контактов с сопротивлением  $R_N < 100 \Omega$  более адекватным является диффузное приближение, которое предполагает, что импульс электронов перестает быть хорошим квантовым числом,  $l \ll d$ , но при этом  $d \ll l_{el}$ , где  $l_{el}$  — длина неупругого пробега. Такой предел более соответствует  $S/N$  контактам, приготовленным методом „втирания“. Предположим, что сверхпроводник остается „чистым“ (т.е.  $l_S \gg \xi_S$ , где  $\xi_S$  — где сверхпроводящая длина когерентности), но кроме  $N/S$  интерфейса к области контакта примыкает широкий слой неупорядоченного ферромагнетика, в котором длина свободного пробега электронов много меньше размера контакта. В таком приближении обобщение формул [18] для проводимости, определяемой выражением

$$G_{0N} = G_{NS}|_{T=0} = 1 + A_N(E) - B_N(E), \quad (10)$$

за пределы баллистической гипотезы приводит к результату [11]

$$1 + A_N - B_N = \begin{cases} \frac{(1+\beta(E)^2)}{\beta(E)} \text{Im}[F(2Z^2 - i\beta(E))], & E < \Delta(T), \\ \beta(E)F(2Z^2 + \beta(E)), & E > \Delta(T), \end{cases} \quad (11)$$

$$1 + A_P - B_P = \begin{cases} 0, & E < \Delta(T), \\ \beta(E)F\left(2Z^2 - 1 + \frac{\beta(E)+1}{2}\right), & E > \Delta(T), \end{cases} \quad (12)$$

где обозначено  $F(x) = (x^2 - 1)^{-1/2} \ln(x + x^2 - 1)$ . Полная проводимость контакта в диффузном приближении дается формулами (4), (6), (8) и (11), (12). Отметим, что, если контакт находится в диффузном пределе, расчеты по формулам баллистической модели могут привести к заниженному значению поляризации тока: часть электронов, которая в баллистическом пределе прошла бы через контакт по механизму андреевского

отражения, в результате рассеяния возвращается назад в  $N$  металл. При использовании формул баллистической модели этот эффект дает завышенное значение параметра  $Z$  и заниженное значение поляризации  $P_C$ .

Для Pb/LCMO контактов с диффузионным типом проводимости результаты обработки экспериментальных данных дают следующие значения параметров теории:  $Z = 0.0$ ,  $\Delta = 1.3$  meV и  $P_C = 0.8$ . Поскольку в диффузном пределе рассеяние на границе отсутствует, результирующая поляризация тока  $P_C$  оказывается несколько выше.

Еще более реалистична ситуация, когда в области контакта в диффузном пределе находится не только ферромагнетик, но и сверхпроводник. В таком случае для описания транспортных свойств металлов можно использовать уравнения Узалея и получить для полной проводимости контакта  $G_{NP} = G_{0P} + G_{0N}|_{T=0}$  выражения [24]

$$G_{NP}(E) = \begin{cases} \frac{1}{G_N} \frac{T_{\uparrow}T_{\downarrow}}{(1+R_{\uparrow}R_{\downarrow})^2 - 4R_{\uparrow}R_{\downarrow}(E/\Delta)^2}, & E \leq \Delta(T), \\ \frac{1}{G_N} \frac{T_{\uparrow}T_{\downarrow} + (T_{\uparrow} + T_{\downarrow} + T_{\uparrow}T_{\downarrow})\beta(E)}{[(1-R_{\uparrow}R_{\downarrow}) + (1+R_{\uparrow}R_{\downarrow})\beta(E)]^2}, & E \geq \Delta(T), \end{cases} \quad (13)$$

где  $T_{\uparrow}T_{\downarrow}$  — эффективные коэффициенты прохождения для электронов со спином вверх и вниз,  $R_{\uparrow} = 1 - T_{\uparrow}$ ,  $R_{\downarrow} = 1 - T_{\downarrow}$ ,  $G_N = (T_{\uparrow} + T_{\downarrow})/4$ . Проводимость контакта  $G(V)$  при  $T \neq 0$  дается формулой (4) с заменой скобки  $[1 + A_N - B_N]$  на  $G_{NP}$  [13]. Поляризация тока теперь определяется соотношением  $P = T_{\uparrow} - T_{\downarrow}/(T_{\uparrow} + T_{\downarrow})$ .

Обработка экспериментальных данных для Pb/LCMO контакта по формулам (4) и (13) восстанавливает следующие значения параметров теории:  $T_{\uparrow} = 0.9$ ,  $T_{\downarrow} = 0.1$ ,  $Z = 0.0$ ,  $\Delta = 1.3$  meV и  $P_C = 0.8$ . Как видно, расхождение с баллистической теорией незначительное, что оправдывает широкое применение баллистического приближения при обработке данных андреевского отражения с ферромагнетиками даже в тех случаях, когда используются сравнительно низкоомные контакты ( $R_N \sim 10 \Omega$ ).

При определении поляризации ферромагнитных материалов кроме адекватного выбора модели контакта (баллистическая, диффузная, термическая) следует также учитывать роль интерфейса. Расчеты, выполненные из „первых принципов“, показывают [25], что эффекты, обусловленные несоответствием волновых функций ферромагнетика и сверхпроводника на  $F/S$  границе, не всегда можно учесть введением эффективного  $\delta$ -образного барьера, который лежит в основе баллистического приближения работ [10,11]. Неучет этого обстоятельства может привести к завышению эффективного параметра  $Z$  на величину  $\leq 0.3$  [26]. Кроме того, даже если вне контакта реализуется баллистическая динамика электрона, в окрестности контакта в силу специфики его приготовления может существовать тонкий  $\sim d_m \ll d$  дефектный слой, рассеяние на котором также эффективно увеличивает параметр  $Z$  баллистической модели. Бо-

лее того, этот приповерхностный слой может содержать атомы, магнитные моменты которых неупорядочены в пределах постоянной решетки. Рассеяние электронов на таком магнитно-неупорядоченном слое эффективно увеличивает параметр  $Z$  на величину [26]

$$\delta Z^2 = \frac{1}{1 + \psi} \frac{d_m}{l_m}, \quad (14)$$

где  $\psi$  — параметр, характеризующий анизотропию рассеяния в слое  $d_m$  (отношение между вероятностью рассеяния „вперед“ и „назад“),  $l_m$  — длина свободного пробега электрона в дефектном слое. Следует также предположить, что в магнитно-неупорядоченной области для каждого процесса рассеяния имеется конечная вероятность  $\alpha$  изменения направления спина (спин-флип процессы). Такие процессы будут подавлять эффективное значение поляризации  $P_C$ , измеряемое в андреевском контакте. В предельном режиме преобладания рассеяния „вперед“ ( $\psi \gg 1$ ) имеем [26]

$$P_C \approx P_0 \exp\left(-2 \frac{d_m}{l^{\downarrow}}\right). \quad (15)$$

где  $P_0$  — поляризация тока в объеме ферромагнетика,  $l^{\downarrow} = l/\alpha$  — длина пробега с переворотом спина. Оценка величины  $l^{\downarrow} \sim 100 \text{ \AA}$  для (LaSr)MnO<sub>3</sub>, приведенная в работе [27], существенно меньше оценки величины  $d_m \sim 20 \text{ \AA}$ . К сожалению, не ясно, насколько обосновано использовать полученную выше оценку  $l^{\downarrow}$  в нашем случае. Но вывод о малой роли спин-флип процессов можно сделать с достаточной определенностью. В большинстве анализируемых образцов реализовался не баллистический, а диффузный предел, и обработка данных по формулам диффузных моделей дает крайние малые значения для параметра  $Z \approx 0$ , т.е. параметр  $\delta Z^2$  (14) мал. Но в таком случае, согласно экспериментальным данным [26], влиянием приповерхностных процессов можно пренебречь, поэтому измеренная величина  $P_C$  соответствует объемной поляризации манганита.

В заключение раздела отметим, что нас интересовали свойства достаточно „чистых“ микрокристаллов LCMO, так как известно, что при малой длине свободного пробега электронов эффективная поляризация зарядов в манганитах, наблюдаемая контактными методами, может быть больше расчетной и даже достигать 100% [12]. Поэтому мы избегали анализировать данные с достаточно сильным проявлением параметра „туннельности“  $Z$ , а также результаты, полученные на мелкозернистых пленках и неупорядоченных образцах. Кроме того, в некоторых случаях наблюдались также  $V$ -образные характеристики, которые не удается описать ни одним из приведенных выше приближений (см., например, кривую  $c$  на рис. 5). Моделирование показало, что характеристики  $V$ -типа (сужение зависимостей  $G(V)$  при  $V \rightarrow 0$ ) получаются в так называемом термическом режиме, когда малы не только упругая  $l \ll d$ , но и неупругая длины свободного пробега  $l_m \ll d$ . В таком

случае происходит диссипация энергии „горячих электронов“, и температура в прилегающем к контакту области  $T_{\text{эф}}$  увеличивается. Возрастание  $T_{\text{эф}}$  приводит к уменьшению параметра энергетической щели  $\Delta(T_{\text{эф}})$ . В тепловом режиме с ростом напряжения смещения температура  $T_{\text{эф}}$  возрастает, что приводит к сглаживанию щелевой структуры в проводимости и появлению  $V$ -образных характеристик. Для таких контактов найденное (в баллистическом пределе) значение поляризации  $P_C$  манганита LCMO не превышало 0.7.

#### 4. Обсуждение результатов

Проведенные методом точечной андреевской спектроскопии исследования степени спиновой поляризации носителей заряда в  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  показывают, что эта поляризация не является полной. Восстановленное из экспериментальных данных максимальное значение поляризации с учетом различных предположений о характере проводимости контакта составляет 80–85%. Аналогичная степень поляризации электронов получена и в контрольных измерениях на контактах  $\text{Pb/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (рис. 5). Подобный результат для LSMO получен в работе [5], в которой также проводился выбор контактов с минимальным значением „барьерного“ параметра  $Z$ . Наиболее детально обсуждение этих вопросов, по-видимому, изложено в [12]. Полученные нами результаты для степени поляризации носителей заряда в LCMO согласуются с данными туннельной спектроскопии [8] и с расчетами зонной структуры манганитов, выполненными в технике LSDA [21,28]. Вместе с тем мы склоняемся к иной причине наблюдаемой неполной поляризации носителей заряда.

Напомним, что, согласно работам [21,28], отсутствие 100% поляризации зарядов в металлической фазе LCMO и LSMO обусловлено проникновением на уровень Ферми минорной зоны  $t_{2g}^{\downarrow}$ , имеющей направление спинов электронов, противоположное основной зоне  $e_{1g}^{\uparrow}$ . Ряд авторов среди причин неполной поляризации носителей заряда в манганитах лантана отмечают и причину концептуального характера. А именно манганиты, возможно, следует относить к принципиально новому классу металлов, к которым не применимы стандартные представления ферми-жидкостной теории [2]. В этом случае неполная поляризация носителей заряда на уровне Ферми обусловлена наличием неквазичастичных состояний с „чужой“ поляризацией спина [2].

В то же время данные фотоэмиссионной спектроскопии (PES) демонстрируют 100% поляризацию в LSMO [29] и электронном аналоге LCMO —  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  [6]. Не обнаружена на уровне Ферми минорная  $t_{2g}^{\downarrow}$  зона и в [30], где проведены исследования незанятых электронных состояний методом обратной фотоэмиссии в магнитном поле. Отсутствуют указания на  $t_{2g}^{\downarrow}$  зону на уровне Ферми LSMO и в спектрах фотоэмиссии с высоким угловым разрешением (ARPES) [29].

Результаты этих экспериментов можно объяснить на основе расчетов [6,28], из которых следует, что учет кулоновского отталкивания  $U$  зарядов на узлах марганца (техника LSDA+U) приводит к удалению  $t_{2g}^{\downarrow}$  зоны от уровня Ферми и к 100% поляризации электронов проводимости.

По нашему мнению, наиболее вероятное происхождение отмеченных выше расхождений между теорией и экспериментом, а также различными экспериментами, выполненными на монокристаллах, связано с явлением фазовой сепарации в манганитах. Действительно, предположим, что теоретические расчеты, выполненные в технике LSDA+U [6,28], правильно предсказывают 100% поляризацию спинов для однородного ферромагнитного состояния манганита. Тогда для объяснения наблюдаемой в сверхпроводящих микроконтактах 80–85% поляризации спинов в LCMO достаточно, чтобы в площади контакта находилось 15–20% другой металлической фазы (например, антиферромагнитной или спин-стекольной), для которой будет реализоваться обычное (т.е. неполяризованное по спину) андреевское отражение. Существование фазовой сепарации в LCMO было отмечено в самых первых нейтронных исследованиях [4]. Эти, как и более поздние исследования фазовой сепарации сканирующим туннельным [31] и электронным микроскопами [32], показали фазовую сепарацию в „крупном“ ( $\sim 1000 \text{ \AA}$ ) масштабе, заведомо превышающем характерный диаметр используемых в наших экспериментах контактов Шарвина ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ). Поэтому наблюдаемая высокая, но все же неполная спиновая поляризация носителей заряда в LCMO может объясняться фазовой сепарацией поверхности микрокристаллов в масштабе  $\sim 10 \text{ \AA}$ . Наличие такого пространственно-неоднородного ферромагнитного состояния манганитов подтверждается множеством экспериментов (см. например, обзоры [3,4,7]). Существенно, что сепарация в LSMO и LCMO в районе  $x \approx 0.3$  обнаруживается не только „поверхностными“ методами, но и такими „объемными“ методами, как метод ядерного магнитного резонанса [15,33], эффект Мессбауэра [34], измерение релаксации спина  $\mu$ -мезонов [35], различные модификации нейтронных измерений [36]. Следует, однако, иметь в виду, что неоднородные состояния, наблюдаемые методами ЯМР и андреевской спектроскопии, могут иметь разное время жизни. Для процессов андреевского отражения характерны времена  $\tau \sim \hbar/\Delta \sim 10^{-12} \text{ s}$ , что намного короче процессов в более „медленных“ ЯМР экспериментах (соответствующие времена  $\sim 10^{-6} - 10^{-9} \text{ s}$ ) и короче характерного времени нейтронных измерений. Поэтому фазовое расслоение, наблюдаемое в андреевском отражении, может носить и нестационарный характер.

Остается нерешенным вопрос, почему при измерениях фотоэмиссии в [29] наблюдалось 100% поляризация. Ранее были попытки объяснить этот результат особыми поляризационными свойствами свободной поверхности металлооксидов [37], либо спецификой транспортного

механизма в структурах, имеющих участки поверхности Ферми с разными величинами поляризации и скоростями электронов на уровне Ферми [12]. Однако при этом игнорировалась возможность фазовой сепарации манганитов, а также то, что расчеты зонной структуры [21], дающие значение  $P_C \approx 0.7$  (LSMO), выполнены без учета кулоновского отталкивания  $U$ , что для манганитов, по-видимому, неприемлемо [6,28]. В то же время упускается из виду, что в фотоэмиссионных экспериментах используются источники фотонов с энергией  $h\nu \approx 20-30$  eV [29,37], которая намного превышает ширину энергетической зоны  $e_g$  электронов ( $\sim 1$  eV). В результате в спектре фотоэмиссии наблюдается фон (составляющий 15% спектра), связанный с неравновесными процессами [29]. Обычно при анализе фотоэмиссионных спектров такой фон исключают из рассмотрения. В то же время благодаря фазовой сепарации, наблюдаемый в PES и ARPES фон, могут вносить вклад неполяризованные участки образца, которые не образуют периодической структуры и поэтому не могут проявлять „зонные“ особенности вблизи уровня Ферми.

Таким образом, проведенные исследования методом точечной андреевской спектроскопии степени поляризации носителей заряда в  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  показывают неполную ( $\approx 80-85\%$ ) поляризацию электронов на уровне Ферми. Учитывая малые размеры контактов (площадь контактов  $\sim 10^4 \text{ \AA}^2$ ) и современные представления о природе ферромагнитного состояния манганитов, эти результаты наиболее естественно можно объяснить неоднородным (в масштабе  $\sim 10 \text{ \AA}$ ) расслоением исследуемых материалов на две проводящие фазы, из которых только одна является ферромагнитным металлом с полной поляризацией носителей заряда по спину.

Авторы (А.И.Д. и В.Ю.Т.) благодарят NATO Science Program за частичную поддержку данной работы и А. Абалешева за помощь в проведении исследований.

## Список литературы

- [1] А.В. Ведяев. УФН **172**, 12, 1458 (2002).
- [2] В.Ю. Ирхин, М.И. Кашнельсон. УФН **164**, 7, 705 (1994); V.Yu. Irkhin, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein. *Cond-mat/0406487*.
- [3] M.B. Salamon, M. Jaime. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 3, 583 (2001).
- [4] E. Dagotto. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer-Verlag, Berlin (2002).
- [5] Y. Ji, C.L. Chein, Y. Tomioka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **66**, 1, 012410 (2002).
- [6] S.W. Han, J.-S. Kang, K.H. Kim, J.D. Lee, J.H. Kim, S.C. Wi, C. Mitra, P. Raychaudhuri, S. Wirth, K.J. Kim, B.S. Kim, J.I. Jeong, S.K. Kwon, B.I. Min. *Phys. Rev. B* **69**, 10, 104406 (2004).
- [7] E.L. Nagaev. *Phys. Rep.* **346**, 6, 387 (2001).
- [8] Moon-Ho Jo, N.D. Mathur, N.K. Todd, M.G. Blamire. *Phys. Rev. B* **61**, 22, 14905 (2000).
- [9] J.Y.T. Wei, N.-C. Yeh, R.P. Vasquez. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 25, 5150 (1997).
- [10] R.J. Soulen, jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M.D. Coey. *Science* **282**, 1, 85 (1998).
- [11] I.I. Mazin, A.A. Golubov, B. Nadgorny. *J. Appl. Phys.* **89**, 11, 7576 (2001).
- [12] B. Nadgorny, I.I. Mazin, M. Osofsky, R.J. Soulen, jr., P. Broussard, R.M. Stroud, D.J. Singh, V.G. Harris, A. Arsenov, Ya. Mukovskii. *Phys. Rev. B* **63**, 18, 184433 (2001).
- [13] Б.П. Водопьянов, Л.П. Тагиров. *Письма в ЖЭТФ* **77**, 3, 153 (2003).
- [14] А.Ф. Андреев. *ЖЭТФ* **46**, 5, 182 (1964).
- [15] M.M. Savosta, P. Novák. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 13, 137204 (2001).
- [16] M. Ziese. *Rep. Prog. Phys.* **65**, 1, 143 (2002).
- [17] Ю.В. Шарвин. *ЖЭТФ* **48**, 3, 984 (1965).
- [18] G.E. Blonder, M. Tinkham, T.M. Klapwijk. *Phys. Rev. B* **25**, 7, 4515 (1982).
- [19] И.О. Кулик, А.Н. Омелянчук, И.Г. Кутузов. *ФНТ* **14**, 2, 149 (1988).
- [20] J. Mitra, A.K. Raychaudhuri, Ya.M. Mukovskii, D. Shulyatev. *Phys. Rev. B* **68**, 13, 134428 (2003).
- [21] W.E. Pickett, D.J. Singh. *Phys. Rev. B* **53**, 3, 1146 (1996).
- [22] В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко. *ЖЭТФ* **120**, 1, 205 (2001).
- [23] M. Edwards. *Adv. Phys.* **51**, 1259 (2002).
- [24] F. Pérez-Willard, J.C. Cuevas, C. Sürgers, P. Pfundstein, J. Kopu, M. Eschrig, H.V. Löhneysen. *Phys. Rev. B* **69**, 14, 140502 (2004).
- [25] K. Xia, P.J. Kelly, G.E.W. Bauer, I. Turek. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 16, 166603 (2002).
- [26] C.H. Kant, O. Kurnosikov, A.T. Filip, P. LeClair, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge. *Phys. Rev. B* **66**, 21, 212403 (2002).
- [27] M. Jaime, P. Lin, M.B. Salamon, P.D. Han. *Phys. Rev. B* **58**, 10, 5901 (1998).
- [28] Satpathy, Z.S. Popović, F.R. Vakajlović. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 6, 960 (1996).
- [29] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 9, 1953 (1998).
- [30] R. Bertacco, M. Portalupi, M. Marcon, L. Duó, F. Ciccacci, M. Bowen, J.P. Contour, A. Barthélemy. *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245**, part 2, 710 (2002).
- [31] M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh. *Science* **285**, 5433, 1540 (1999).
- [32] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong. *Nature* **399**, 6736, 560 (1999).
- [33] M.M. Savosta, V.N. Krivoruchenko, I.A. Danilenko, V.Yu. Tarenkov, T.E. Konstantinova, A.V. Borodin, V.V. Varyukhin. *Phys. Rev. B* **69**, 2, 024413 (2004).
- [34] V. Chechersky, A. Nath, C. Michel, M. Hervieu, K. Chosh, R.I. Greene. *Phys. Rev. B* **62**, 9, 5316 (2000).
- [35] R.H. Heffner, J.E. Sonier, D.E. MacLaughlin, G.J. Niewenhuys, G.M. Luke, Y.J. Uemura, W. Ratcliff II, S.-W. Cheong, G. Balakrishnan. *Phys. Rev. B* **63**, 9, 094408 (2001).
- [36] В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров, В.Ю. Помякушкин. УФН **173**, 8, 883 (2003).
- [37] A. Filippetti, W.E. Pickett. *Cond-mat/0001373* (2000).