

Разделение фаз в оксидных вырожденных магнитных полупроводниках

© Э.Л. Нагаев

Институт физики высоких давлений Российской академии наук,
142092 Троицк, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 13 апреля 1998 г.)

Развита теория смешанного электронно-примесного разделения фаз в оксидных вырожденных магнитных полупроводниках, включая ВТСП и материалы с колоссальным магнитосопротивлением (КМС). Оно может происходить в материалах с избыточным кислородом, если они одновременно легированы акцепторной примесью, положение атомов которой заморожено. Кислород же выступает как акцептор, который может диффундировать по кристаллу. Тогда, например, манганиты могут разбиться на ферромагнитные и антиферромагнитные области, в первых из которых сосредоточены все дырки и ионы кислорода, а во вторых их нет. Такие двухфазные системы могут обладать КМС, аномальный термоэдс и переходить из изолирующего в высокопроводящее состояние при возрастании температуры. Возможен также возвратный переход изолятор–металл.

Уже давно известно, что в основном состоянии ряда сильно легированных магнитных полупроводников происходит термодинамически равновесное разделение фаз, так что минимуму энергии кристалла отвечает состояние, в котором различные магнитные фазы смешаны друг с другом. Аналогичные явления возможны и в родственных им ВТСП.

Различают два основных типа разделения магнитных фаз: электронное [1] и примесное [2] (см. монографию [3] и обзор [4]). Первое из них происходит при фиксированных положениях легирующих примесных атомов и состоит в концентрации всех носителей заряда в определенных областях. В антиферромагнитных (АФ) полупроводниках исходный порядок заменяется ферромагнитным (ФМ), при котором энергия носителей ниже. Оставшаяся часть кристалла остается АФ и изолирующей. Наряду с разделением фаз здесь происходит и разделение заряда, так как обе фазы заряжены противоположно (в одной избыток носителей, в другой — ионизованных доноров или акцепторов).

Второй тип разделения фаз осуществляется в материалах, в которых доноры или акцепторы достаточно подвижны при температурах ниже точки магнитного упорядочения. Поэтому в одной из фаз концентрируются не только носители заряда, но и породившие их и ставшие ионизованными дефекты. Из-за этого исчезают разделение зарядов и связанное с ним повышение кулоновской энергии системы. Например, такова ситуация в ряде ВТСП со структурой перовскита, в которых кислород, играющий роль акцептора, собирается в определенной части кристалла и делает ее сверхпроводящей. Остальная часть кристалла становится АФ-изолятором. Примесное АФ–ФМ-разделение фаз с концентрацией кислорода в ФМ-фазе возможно и в материалах с колоссальным магнитосопротивлением (МКМС) — манганитах, если содержание кислорода в них превышает стехиометрическое.

Однако из-за трудностей контроля стехиометричности по кислороду часто ВТСП и МКМС содержат в

качестве акцепторов не только специально вводимые в них практически неподвижные ионы (например, Са, Sr в манганитах), но и подвижные ионы кислорода. В таких материалах можно ожидать смешанного электронно-примесного разделения фаз, исследованию которого и посвящена настоящая работа. При таком разделении фаз в ФМ-части кристалла собираются все имеющиеся в нем дырки и ионы кислорода, а в АФ-части кристалла их не остается. Хотя в этом случае, как и при электронном разделении фаз, тоже происходит разделение заряда, этот эффект здесь менее выражен. Разрушение двухфазного состояния магнитным полем проявляется как КМС. Существование двухфазного АФ–ФМ-состояния в манганитах, умеренно легированных Са, подтверждено прямыми нейтронными экспериментами [5], но его природа еще не выяснена.

Смешанное разделение фаз возможно и в ВТСП. Более того, имеются прямые экспериментальные указания, что разделение фаз в купрате лантана объединяет черты примесного и электронного [6].

1. Электронно-примесное разделение фаз в основном состоянии

Здесь будет рассмотрено термодинамически равновесное разделение фаз как основное состояние кристалла. На самом деле, конечно, имеются в виду достаточно низкие, но конечные температуры, при которых диффузия примеси все еще возможна. Как уже отмечалось выше, смешанное разделение фаз сопровождается разделением заряда. Чтобы уменьшить кулоновскую энергию фазово-разделенной системы, обе фазы стремятся перемешаться друг с другом. Однако возникающий при этом рост поверхностной энергии ограничивает их перемешивание. В результате в изотропном кристалле фаза меньшего объема (неосновная фаза) состоит из капелек размером в несколько нм, погруженных в матрицу основной фазы, где они образуют сверхрешетку [1,3,4].

Что же касается примесного разделения фаз, то, несмотря на отсутствие кулоновских сил, тенденция к перемешиванию фаз существует и здесь: благодаря ему уменьшаются упругие силы, возникающие из-за разницы в упругих свойствах обеих фаз. В результате здесь минимальная энергия соответствует плоско-параллельной геометрии (чередующиеся слои обеих фаз), но в типичных условиях их типичные размеры на несколько порядков больше, чем радиус капелек при электронном разделении фаз (см. [4]). Поскольку кулоновские силы намного превосходят упругие силы, именно они должны определять геометрию системы и при смешанном разделении фаз.

Имея в виду манганиты лантана, будем рассматривать разделение образца на ФМ- и АФ-фазы. Обобщение этого рассмотрения на другие системы (ВТСП и т.д.) самоочевидно. Рассмотрение основано на s - d -модели с гамильтонианом

$$H = \sum E_k a_{k\sigma}^* a_{k\sigma} - \frac{A}{N} \sum (s S_g)_{\sigma\sigma'} \times \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{g}\} a_{k\sigma}^* a_{k'\sigma'} - I \sum S_g S_{g+\Delta} - \sum (H S_g) + H_C + H_{el}, \quad (1)$$

где $a_{k\sigma}^*$, $a_{k\sigma}$ — операторы s -электронов, моделирующих электроны проводимости или дырки с квазиимпульсом \mathbf{k} и проекцией спина σ , s — оператор спина s -электрона, S_g — оператор d -спина атома \mathbf{g} величины S . Первый член в (1) — кинетическая энергия s -электронов, второй член — энергия s - d -обмена, третий — прямой обмен между d -спинами (Δ — вектор, соединяющий ближайших соседей) Далее H_C — энергия кулоновского взаимодействия s -электронов и ионизованных примесных атомов, H_{el} — энергия упругого взаимодействия между примесными атомами. Учитывается только влияние внешнего магнитного поля \mathbf{H} на d -спины. Его косвенное влияние на спины s -электронов через намагничение d -спинов гораздо более сильное, чем прямое [3], и потому последнее не учитывается.

Чтобы рассчитать энергию фазово-разделенного состояния, используем вариационный принцип, обобщающий методику, использованную в [1]. Все электроны проводимости (или дырки) предполагаются сосредоточенными внутри ФМ-фазы. Число носителей заряда в АФ-фазе экспоненциально мало.

Предполагается, что неосновная фаза состоит из сфер радиуса R , образующих периодическую решетку внутри основной фазы. Вторым вариационным параметром X представляет собой отношение объемов АФ- и ФМ-фаз: $X = V_A/V_F$. Если неосновная фаза высокопроводящая, электронная часть волновой функции при $T = 0$ берется в форме антисимметризованного произведения одноэлектронных волновых функций $\psi(\mathbf{r})$, соответствующих свободному движению электрона внутри сферической

области радиуса R

$$\Psi = (N_e!)^{-1/2} \text{Det} |\psi_k(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n)|, \quad (2)$$

где \mathbf{R} — координата центра i -й сферы, \mathbf{r}_n — координата n -го электрона, N_e — полное число электронов. В основном состоянии индексы одноэлектронных состояний k соответствуют одноэлектронным энергиям E_k ниже энергии Ферми μ .

Для каждой сферы используются граничные условия Дирихле. Это оправдано даже не для очень глубоких потенциальных ям, если выполнено условие $[2m(U - E_k)^{1/2}]R \gg 1$, где U — глубина потенциальной ямы, m — эффективная масса электрона ($\hbar = 1$). Волновая функция (2) точна, если радиус потенциальной ямы меньше радиуса экранирования. При больших R она дает оценку сверху для энергии фазово-разделенного состояния.

Если выполнено условие $k_F R \gg 1$, то для расчета кинетической энергии E_k можно использовать адиабатическое приближение. В нем память о пространственном квантовании электронного движения остается в виде поверхностной энергии E_S , которая должна быть добавлена к объемной энергии E_B [3]

$$E_K = E_V + E_S,$$

$$E_V = \frac{3}{5} \mu(n) n(1+X)^{2/3} V, \quad \mu(n) = \frac{(6\pi^2 n)^{2/3}}{2m}, \quad (3)$$

$$E_S = \beta \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \frac{5E_V}{16n^{1/3}(1+X)^{1/3}R}, \quad n = n_D + n_O, \quad (4)$$

где n — средняя электронная (или дырочная) концентрация. Она складывается из концентраций n_D и n_O , связанных с двухвалентными ионами и избыточным кислородом соответственно. Величина $n(1+X)$ есть не что иное, как концентрация носителей внутри ФМ-капель, V — полный объем образца, $\beta = 3$. Объем ФМ-фазы есть $v/(1+X)$, где v — объем элементарной ячейки.

Энергия Ферми μ записывается в форме, соответствующей полной поляризации носителей заряда по спину (если бы поляризация была неполной, то для носителей с одной из проекций спина ФМ-область была бы не потенциальной ямой, а потенциальным горбом). В рамках s - d -модели (1) это означает, что должно выполняться неравенство $\mu < AS$, где A — s - d -обменный интеграл, S — величина d -спина. В частности, это неравенство выполнено в случае двойного обмена, когда ширина зоны W для s -электронов, моделирующих электроны проводимости или дырки, мала по сравнению с AS .

Кулоновская энергия рассчитывается в модели желе с использованием элементарной электростатики. Для ферромагнитных сфер внутри антиферромагнитной матрицы получается

$$E_C = \frac{2\pi n_D^2}{5\epsilon} e^2 R^2 f(X) V,$$

$$f(X) = [2X + 3 - 3(1+X)^{2/3}], \quad (5)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость. В случае когда основная фаза ФМ и АФ-капли погружены в

ФМ-матрицу, энергия поверхности раздела ФМ–АФМ дается (4) с $\beta = 3X$, а кулоновская энергия

$$E_C = \frac{2\pi}{5\epsilon} n_D^2 e^2 R^2 g(X) V, \quad (6)$$

$$g(X) = X \left[2 + 3X - 3X^{1/3} (1 + X)^{2/3} \right].$$

По предположению, упругая энергия взаимодействия примесных атомов мала по сравнению с кулоновской энергией и потому не учитывается.

Теперь будет выписана энергия d -подсистемы. В приближении ближайших соседей она дается выражением

$$E_{dd}/V = \frac{|J|S}{(1+X)v} - \frac{H^2 SX}{4|J|v(1+X)} - \frac{HS}{(1+X)v}, \quad (7)$$

$$J = zIS,$$

где I — интеграл d – d -обмена, z — координационное число. Первый член в (7) представляет собой прирост энергии d – d -обмена из-за замены АФ-упорядочения ФМ, второй и третий члены дают энергию АФ- и ФМ-фаз во внешнем поле магнитном поле H .

Наконец, следует выписать разницу в энергии s -электрона при АФ- и ФМ-упорядочении E_U [3,4]. Будут приведены два выражения, первое из которых соответствует магнитным полупроводникам с широкими s -зонами, а второе — с узкими s -зонами (так называемый двойной обмен)

$$E_U = -UNV, \quad (8)$$

$$U = \frac{AS}{2}, \quad W \gg AS;$$

$$U = zt \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2S+1}} \right), \quad W \ll AS,$$

где t — s -электронный интеграл перескока. Многие исследователи считают, что в манганитах лантана как раз осуществляется двойной обмен, хотя имеются экспериментальные данные, противоречащие этой точке зрения (см. [7]).

2. Специфические черты смешанного фазово-разделенного состояния

Для нахождения основного состояния рассматриваемой системы следует минимизировать полную энергию $E_t = E_V + E_S + E_C + e_{dd} + E_U$ по параметрам X и R . Как непосредственно видно из (2)–(8), только поверхностная энергия E_S и кулоновская энергия E_C зависят от R . Это позволяет провести минимизацию полной энергии по R в явном виде. В случае ФМ-капель оптимизированные энергия и радиус даются выражениями

$$E_R = (E_S + E_C)_{\text{opt}} = \left(2^{-2/3} + 2^{1/3} \right) \left(\frac{9m^2}{160\pi} \right)^{1/3} \times \frac{e^{2/3} n^{2/3} \mu^{4/3} f(X)^{1/3} (1+X)^{2/9}}{\zeta^{1/3}}, \quad (9)$$

$$R_{\text{opt}}^3 = \frac{135\pi^2 \zeta (1+X)^{1/3}}{32m^2 e^2 \mu f(X)}, \quad (10)$$

где введена эффективная диэлектрическая проницаемость ζ , соответствующая смешанному разделению фаз,

$$\zeta = \epsilon \left(1 + \frac{n_O}{n_D} \right)^2. \quad (11)$$

Последующая процедура минимизации энергии по X в общем случае может быть проведена только численно. Но если энергия E_R мала, она слабо влияет на оптимальное значение X , определяемое в основном энергиями E_V, E_{dd} , по предположению намного превосходящими E_R . Тогда для $H \ll |J|$ получается

$$\frac{V_F}{V} = \frac{1}{1+X} = \left[\frac{3\mu(1/v)}{5(|J| - H)S} \right]^{3/5} nv. \quad (12)$$

Следует заметить, что оптимальные параметры системы не включают глубину потенциальной ямы U . Тем не менее она должна быть достаточно большой, чтобы обеспечить энергетическую выгодность разделения фаз.

Как видно из (10)–(12), при фиксированной полной концентрации носителей заряда n объем ФМ-капли увеличивается с ростом относительного веса примесного разделения фаз n_O/n_D по квадратичному закону (11). Следовательно, размер ФМ-капель здесь может быть значительно большим, чем при чисто электронном разделении фаз. По указанной причине эти капли могут проявлять себя не в малоугловом рассеянии, а в достаточно четких ферромагнитных пиках нейтронного рассеяния, наблюдавшихся в [5] в манганитах лантана.

Очевидно, если ФМ-фаза неосновная и состоит из изолированных друг от друга капель, то все носители заряда заперты в них и не могут передвигаться по всему кристаллу. Таким образом, кристалл ведет себя как изолятор. Но, как видно из (12), с ростом полной концентрации носителей объем ФМ-фазы растет, и она становится основной. Тогда кристалл должен обладать высокой проводимостью, так как носители могут свободно передвигаться по кристаллу, обходя изолирующие АФ-капли.

Альтернативой разделению фаз в $\text{LaDy}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+y}$ является неколлинеарное АФ-упорядочение, индуцированное носителями тока в условиях двойного обмена [8]. Но эта идея противоречит не только нейтронографическим данным [5], но и данным по их электрическим свойствам. Ненасыщенный ферромагнетизм наблюдался при $x < 0.17$ и y , близком к нулю, когда кристалл в целом вел себя как изолятор (см. [7]). Но теория [8] основывается на противоположном предположении о высокопроводящем состоянии кристалла. Между тем приведенные выше соображения о разделении фаз позволяют объяснить, почему ненасыщенное ФМ-упорядочение является изолирующим.

Идея о разделении фаз позволяет также объяснить аномальный знак термоэдс α , наблюдавшийся в МКМС [9,10]. Поскольку избыточный кислород и двух-

валентные легирующие ионы вызывают появление в кристалле дырок, термоэдс должна быть положительной. Однако в [10] было установлено, что при $x < 0.17$, когда кристалл находится в изолирующем состоянии, низкотемпературная термоэдс отрицательна, т.е. имеет аномальный знак. С ростом температуры она меняет свой знак на нормальный.

Если, действительно, при низких температурах происходит разделение фаз, то интегральная термоэдс определяется термоэдс изолирующей (точнее, полупроводниковой) фазы. Если проводимость σ собственная, то термоэдс может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от знака носителей заряда (e или h), которые вносят в α доминирующий вклад

$$\alpha = \frac{\alpha_e \sigma_e + \alpha_h \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h}. \quad (13)$$

Следовательно, он может быть отрицательным, если доминируют электроны проводимости.

При повышенных температурах состояние с разделенными фазами плавится, и все дырки, запертые ранее внутри ФМ-фазы, распределяются однородно по кристаллу. Поэтому высокотемпературная термоэдс положительна.

Температурная зависимость термоэдс должна быть воспроизводимой в условиях термодинамически равновесного разделения фаз. Если исходить из такого сценария и из экспериментального факта воспроизводимости термоэдс, то разделение фаз в манганитах лантана должно быть термодинамически равновесным.

Наконец, разделение фаз приводит к одному из возможных каналов колоссального магнетосопротивления в этих материалах. Из полученных выше результатов следует, что если ФМ-фаза неосновная, то она может стать основной под действием магнитного поля. Действительно, согласно (12), параметр X убывает с ростом поля. Как следует из (10), размер капли возрастает с уменьшением X . Следовательно, согласно (12), объем ФМ-капли растет с усилением поля. Из той же формулы следует, что и полный объем ФМ-фазы растет с полем. Поэтому, начиная с некоторого критического значения поля, ферромагнитные капли приходят в контакт друг с другом, и происходит протекание s -электронной жидкости.

Альтернативой протеканию мог бы быть скачкообразный переход из фазово-разделенного в однородное высокопроводящее состояние. Вызванный полем переход из изолирующего в высокопроводящее состояние можно рассматривать как проявление колоссального магнетосопротивления.

3. Переход из изолирующего в высокопроводящее состояние при подъеме температуры

Далее будет исследовано разделение фаз при конечных температурах. Рассматривается только спин-волновая область, и s - d -взаимодействие считается соответствующим

двойному обмену. Чтобы выполнить эту программу, с учетом сильного вырождения фермионного газа следует добавить к энергии E_t свободные энергии магненов F_m и избыточных атомов кислорода F_O . Первая из них может быть представлена в виде

$$F_m^{\text{de}}(T) = \frac{xG_{\text{de}}^A(T)}{1+x} + \frac{G_{\text{de}}^F(T)}{1+x}, \quad (14)$$

где индекс de означает двойной обмен.

Свободная энергия магненов как в АФ-состоянии (G^A), так и в ФМ-состоянии (G^F) дается выражением

$$G = T \sum \ln \left(1 - \exp \left(\frac{\omega_q}{T} \right) \right). \quad (15)$$

Частоты магненов в АФ- и ФМ-фазах даются соответственно выражениями (вывод последнего приведен в [3])

$$\omega_q = |J| \sqrt{1 - \gamma_q^2}, \quad J = IS^2 z,$$

$$\gamma_q = \frac{1}{z} \sum \exp(iq\Delta), \quad (16)$$

$$\omega_q^E = (-|J| + J^{\text{de}})(1 - \gamma_q), \quad J^{\text{de}} = \frac{zt}{2SN} \sum \gamma_k f_k, \quad (17)$$

где f_k — фермионная функция распределения при $T = 0$.

Будет рассмотрен случай $T_C/S \ll T \ll T_C$, в котором все еще применимо спин-волновое приближение, если выполнено условие $S \gg 1$. Из (15), (16) получается следующая оценка для свободной энергии АФ-магненов:

$$G^A = TN \left(\ln \frac{|J|}{T} - \frac{1}{12} \right). \quad (18)$$

Свободная энергия ФМ-магненов отличается от (18) заменой $|J|$ на $(J^{\text{de}} - |J|)$.

Кроме того, в температурно-зависящую часть свободной энергии входит вклад, пропорциональный энтропии перераспределения N_O атомов кислорода по $N_F = N/(1+X)$ элементарным ячейкам, из которых состоит ФМ-фаза,

$$F_O = TN_F \left\{ v_O \ln v_O + (1 - v_O) \ln(1 - v_O) \right\},$$

$$v_O = \frac{N_O}{N_F}. \quad (19)$$

Однако он имеет порядок $N_O/N \ll 1$ по сравнению со свободной энергией магненов и потому слабо влияет на результаты вычислений.

При низких температурах можно рассматривать температурно-зависящую часть свободной энергии как малую поправку к энергии основного состояния, и тогда с учетом того, что E_t минимальна при $X = X(0)$, находим, что полная свободная энергия системы $F = E_t + F_m + F_O$ минимальна при

$$X(T) = X(0) - \frac{d(F_m + F_O)/dX|_{X=X(0)}}{d^2 E_t/dX^2|_{X=X(0)}}. \quad (20)$$

С учетом (14) и (18) имеет место равенство

$$\frac{dF_m}{dX} = \frac{TN}{(1+X)^2} \left[1 + \ln \frac{|J|}{J^{dc}(n)(1+X) - |J|} \right],$$

$$n = n_O + n_D. \quad (21)$$

При написании (21) учтено, что из-за относительной малости концентрации носителей заряда в (17) можно положить $\gamma_k \approx 1$ и что концентрация носителей в ФМ-областях в $1+X$ раз выше средней по кристаллу.

Таким образом, при заданных параметрах системы ее поведение с ростом температуры определяется $X(0)$, который можно найти путем численных расчетов, а для ориентировочных оценок можно использовать (12). Тогда из (12), (21) следует, что знак (21) не зависит от концентрации носителей и, вообще говоря, может быть как положительным, так и отрицательным.

Если dF_m/dX положительна, тогда X убывает при уменьшении температуры. Следовательно, ФМ-часть кристалла растет с температурой. Согласно (10), размер ФМ-капли увеличивается при уменьшении X . Рост одновременно V_F и R может привести к появлению контактов между каплями, т.е. к температурно-индуцированной перколяции ФМ-упорядочения и электронной жидкости. Иными словами, подъем температуры может вызвать переход из изолирующего в высокопроводящее состояние без разрушения разделения фаз, а только с радикальным изменением топологии двухфазного состояния. Одновременно с этим переходом, может измениться знак термоэдс: если он был аномальным до перехода (см. раздел 3), то после перехода он может стать нормальным, соответствующим дыркам как основным носителям заряда в манганитах.

Если же dF_m/dX отрицательна и $X(T)$ растет с температурой, то объем ФМ-части кристалла уменьшается, а объем АФ-части растет. Следовательно, если первоначально кристалл был в высокопроводящем двухфазном состоянии, он может перейти в изолирующее состояние. При дальнейшем росте температуры, когда двухфазное состояние разрушится, кристалл должен опять стать высокопроводящим.

Эта работа поддержана грантом 97-1076(072) Миннауки РФ и грантом 98-02-16148 РФФИ.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. Письма в ЖЭТФ **16**, 10, 558 (1972); ЖЭТФ **66**, 6, 2105 (1974).
- [2] E.L. Nagaev. Physica **C222**, 3–4, 324 (1994).
- [3] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979).
- [4] Э.Л. Нагаев. УФН **165**, 5, 529 (1995).
- [5] E. Wollan, W. Koehler. Phys. Rev. **100**, 2, 545 (1955).
- [6] R. Kremer, E. Sigmund, V. Hizhnyakov. Z. Phys. **B86**, 319 (1992); **91**, 169 (1993).
- [7] Э.Л. Нагаев. УФН. **166**, 8, 833 (1966).

- [8] P. De Gennes. Phys. Rev. **118**, 1, 141 (1960).
- [9] R. Mahendiran, S. Tiwary, A. Raychaudhura et al. Phys. Rev. **B54**, 23, R9604 (1996).
- [10] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura. Phys. Rev. **B53**, 12, R2952 (1996).