Кроссовер поляронной проводимости и неоднородное состояние манганитов лантана в области магнитного фазового перехода

© В.Н. Криворучко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Академии наук Украины, 83114 Донецк, Украина E-mail: krivoruc@host.dipt.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2000 г.)

Транспортные свойства манганитов лантана в широком температурном интервале ниже температуры магнитного фазового перехода обсуждаются в модели двухфазного композита, фазы которого отличаются магнитным порядком и концентрацией носителей заряда. Соотношение между объемами фаз зависит от температуры и магнитного поля. В обеих фазах носителями заряда являются магнитоупругие поляроны, а переход металл-диэлектрик происходит как перколяционный переход, сопровождаемый кроссовером поляронной проводимости. Результаты численного моделирования сопротивления, магнитосопротивления и термоэдс сравниваются с экспериментальными данными для тонких пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3-δ}. Получено хорошее соответствие теории и эксперимента.

Суперпозиция ферромагнитных и актиферромагнитных пиков рассеяния нейтронов на ряде образцов легированных манганитов лантана отмечалась уже много лет назад [1] и стимулировала обширную дискуссию (см., например, обзор [2] и ссылки в нем). Однако только последние экспериментальные исследования [3-6], по-видимому однозначно, подтвердили магнитную и электрическую неоднородность манганитов лантана в области магнитного фазового перехода. Эти результаты убедительно продемонстрировали, что ферромагнитные (ФМ) и антиферромагнитные области пространственно разделены и образуют соответственно обогащенные (металлические) и обедненные (полупроводниковые) носителями заряда домены. Векторы намагниченности различных ФМ-областей разупорядочены. Под действием внешнего магнитного поля происходит перколяционный переход в металлическую фазу, сопровождающийся эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС). Любопытно, что даже в сильном магнитном поле образец не переходит в ФМ-состояние полностью [4].

Показывая фазовое расслоение, результаты [3–6] оставляют невыясненным ряд вопросов, важных для понимания физики КМС манганитов. Например, является ли механизм электропроводности в зарядовообогащенных (металлических) доменах принципиально иным, чем в зарядово-обедненных? Другими словами, следует ли эти области рассматривать как разделенные истинным фазовым переходом металл–диэлектрик, либо изменение проводимости в доменах осуществляется по сценарию перехода типа кроссовера проводимости? От варианта ответа зависит вид функционала Гинзбурга–Ландау, а следовательно, и результаты применения феноменологической теории фазовых переходов к манганитам лантана.

В настоящей работе транспортные свойства манганитов лантана в широком температурном интервале ниже температуры магнитного фазового перехода T_C обсуждаются в модели композита (эффективной среды), образованного длинными ФМ-областями с металлической проводимостью, погруженными в полупроводниковую парамагнитную матрицу (рис. 1). Предполагается, что параметром порядка является намагниченность m(T, H), а доля носителей заряда, сконцентрированных в металлических областях, C(T, H) — сопутствующий (вторичный) параметр порядка. Переход металл-диэлектрик происходит как перколяционный переход, причем в случае сильно вытянутых ФМ-доменов (stricks) этот переход происходит очень резко и имеет низкий порог протекания [7]. Полученные теоретические зависимости электросопротивления и термоэдс композита от температуры и магнитного поля сравниваются с экспериментальными данными [8,9] для тонких пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O₃₋₆, выращенных магнетронным напылением. Совпадение экспериментальных и теоретических результатов указывает на то, что модель эффективной среды адекватно отражает физику явления.



Рис. 1. Композит, фазы которого отличаются только концентрацией носителей заряда и магнитным порядком. Соотношение между объемами фаз зависит от температуры и магнитного поля. Вблизи T_C композит состоит из сильно вытянутых ферромагнитных эллипсоидов с металлической проводимостью (*FMm*), находящихся в парамагнитной полупроводниковой матрице (*PMs*). *FMm* — сплошные линии, *PMs* — светлое поле рисунка.

Заметим, что модель, близкая к обсуждаемой нами, была недавно рассмотрена в [10]. Полученные теоретические зависимости хорошо описывали экспериментальные результаты для Са-систем. Естественно рассмотреть обобщение модели [10]. В частности, предполагая внутреннюю неоднородность и перколяционный переход в металлическую фазу, мы внесем два существенных изменения по сравнению с [10]. Во-первых, будем считать, что в металлической и полупроводниковой фазах носителями заряда являются магнитоупругие поляроны, так что переход металл–диэлектрик происходит как перколяционный переход, сопровождаемый кроссовером поляронной проводимости. Во-вторых, связь параметров порядка учитывается взаимодействием вида m^2C , а не m^2C^2 , как это принято в [10] (см. обсуждения далее).

1. Функционал Гинзбурга–Ландау

Рассматривая область магнитного фазового перехода, считаем намагниченность m(T, H) первичным параметром порядка, а долю носителей заряда, сконцентрированных в металлических областях, C(T, H) — вторичным параметром порядка. Взаимодействие параметров учтем в низшем приближении, допускаемом симметрией (см., например, [10,11], а именно $\sim m^2 C$. Заметим. что слагаемое указанного типа в разложении свободной энергии кубических кристаллов возникает, например, когда учитывается взаимодействие макроскопических деформаций с первичным параметром порядка (см. [12]). Именно такая ситуация имеет место в манганитах лантана, если предполагать их фазовое расслоение: образование зарядово-неоднородных областей приводит к скоплению ян-теллеровских ионов Mn³⁺ в кластеры и коллективизации соответствующих деформаций решет-КИ.

Функционал свободной энергии имеет вид:

$$F = \frac{1}{2}\alpha_m \tau m^2 + \frac{1}{4}bm^4 + \frac{1}{2}aC^2 + \frac{1}{4}\beta C^4 - dm^2 C.$$
 (1)

Здесь $\tau = (T - T_{cm})/T_{cm}$, T_{cm} — затравочное значение температуры магнитного фазового перехода; все коэффициенты разложения в (1) предполагаются положительными. Мы не ставим своей целью развитие феноменологической теории фазовых переходов в манганитах лантана, поэтому ограничимся обсуждением ситуации, когда фазовый переход парамагнетик-ферромагнетик является переходом второго рода. Это сводится к дополнительному условию для параметров разложения (1) вида $ab > 2d^2$. Из системы уравнений состояния

$$\partial F/\partial m = -(\alpha_m \tau + 2dC)m + bm^3 = 0,$$

 $\partial F/\partial C = aC + \beta C^3 - dm^2 = 0$

следует, что $C(T, H) \sim m^2(T, H)$, а температура фазового перехода равна $T_C = (1 + 2d\bar{C})/T_{cm}$. Таким образом, процесс фазового расслоения и появление ниже температуры T_{cm} ненулевой концентрации \bar{C} увеличивают "эффективное" значение критической температуры перехода.

2. Транспортные свойства композита

Рассмотрим композит, фазы которого однородны в кристаллографическом (химическом) отношении, но отличаются концентрацией носителей заряда. Соотношение между объемами фаз зависит от температуры и величины магнитного поля. Наша цель состоит в восстановлении транспортных свойств композита по известным характеристикам его компонент. Последние мы найдем, используя экспериментальные данные для тонких пленок La-дефицитного материала La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3- δ} в области низких (металлическая фаза) и высоких (полупроводниковая фаза) температур.

Детали изготовления пленок, а также данные об их магнитных магниторезистивных, термоэлектрических и магниторезонансных свойствах можно найти в работах [8,9,13]. Отметим, что пленки $La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3-\delta}$ толщиной ~ 3500 Å были выращены методом реактивного магнетронного напыления, которое осуществлялось на (001)-ориентированные SrLaAlO₄-подложки. Результаты рентгеноструктурного анализа показали однофазность пленок и их перовскитовую структуру.

а) Магнитосопротивление. Свойства композита из вытянутых металлических волокон, погруженных в полупроводниковую матрицу (рис. 1), исследовались ранее в работе [7]. В частности, эффективное сопротивление образца $\rho \equiv \rho(H, T)$, составляющие которого отвечают зависимостям $\rho_m \equiv \rho_m(H, T)$ и $\rho_s \equiv \rho_s(H, T)$, описывается выражением (см. соотношение (9) в [7])

$$\frac{1}{3}C(\rho - \rho_m) \{ 1/[\rho_m + G_{\parallel}(\rho - \rho_m)] + 4/(\rho_m + \rho) \} + 3(1 - C)(\rho - \rho_s)/(2\rho_s + \rho) = 0.$$
(2)

Здесь в соответствии с моделью композита введен деполяризационный фактор [7] $G_{\parallel} = (b^2 \rho_s / a^2 \rho) \times \ln[1 + (a\rho/b\rho_s)]; C \equiv C(H, T)$ — фактор смешивания (доля носителей заряда в металлической области).

Согласно результатам предыдущего раздела, $C(H,T) \sim m^2(T,H)$, а в численных расчетах будем использовать выражение

$$C(H,T) = 1 - \left(\frac{T - T_0}{T_m - T_0}\right)^2 \Theta(T - T_0),$$
(3)

где T_0 — температура перехода в однородное ферромагнитное состояние, $T_0 \ll T_C$; T_m — температура зарождения металлических доменов, в отсутствие магнитного поля $T_m = T_C$; $\Theta(x)$ — тета-функция.

На рис. 2 точками представлены результаты измерений температурной зависимости электросопротивления пленок $La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3-\delta}$ в нулевом магнитном поле. Поведение приведенного сопротивления образца $\rho(H,T) \equiv R(T,H)/R$ (77 K, 0) в металлической области (T < 200 K) аппроксимирует феноменологическая

$$\rho_m(T,H) = 10^{-2.8} K^{-3/2} T^{3/2} + 10^{-2} \exp\{\alpha N(\varepsilon + g\mu_{\rm B} S_C H)\}.$$
(4)

Здесь первое слагаемое соответствует зонным носителям и описывает асимптотическое поведение $\rho_m(T)$ при низких температурах T < 70 К. Второе, основное для рассматриваемой нами области температур, слагаемое отражает тот факт, что в кристалле носитель становится заряженным магнитоупругим поляроном, одетым в "фононную и магнонную шубу" (см., например, работы [14,15] и ссылки в них). Обобщая таким образом физический смысл этого слагаемого по сравнению с [16], будем считать, что $N(\varepsilon + g\mu_{\rm B}S_{C}H) = \left\{\exp\left((\varepsilon + g\mu_{\rm B}S_{C}H)/T\right) - 1\right\}^{-1}$ среднее число магнитоупругих поляронов с энергией $\varepsilon \approx 950 \,\mathrm{K}$, а S_C — эффективное число спинов, участвующих в формировании "магнонной шубы" полярона; структурный фактор $\alpha \approx 550$ [16]. Численные значения параметров, приведенные в выражениях (4) и далее (5)–(7), получены из анализа экспериментальных данных и взяты из [8,9].

Сопротивление пленок в полупроводниковой области *T* > 220 К аппроксимирует зависимость вида

$$\rho_s(T,H) = 10^{-2.3} K^{-1} T \exp(E_{\rho}/T),$$
(5)

которая отвечает неупругим процессам перескока носителей заряда в активационной энергией $E_{\rho} \approx 1220$ K, иной, чем в ФМ-домене. Предполагается, что в парамагнитной области "магнитная" составляющая полярона мала, так что его энергия фактически не зависит от магнитного поля.



Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления композита при различных соотношениях осей металлических эллипсов. a/b = 1 (1), 10 (2), 50 (3). Точки — экспериментальные данные для пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3- δ} в отсутствие магнитного поля.



Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления композита при разных значениях температуры появления металлических доменов. a/b = 10. $I - T_0 = 120$, $T_m = 220 \text{ K} = T_C$, H = 0 Oee; $2 - T_0 = 120$, $T_m = 220 \text{ K} = T_C$, $g\mu_BS_CH = 50 \text{ K}$; $3 - T_0 = 130$, $T_m = 235 \text{ K}$, $g\mu_BS_CH = 0$. Точки экспериментальные данные для пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3- δ} без магнитного поля и при H = 10 kOe.

На рис. 2 сплошными линиями показаны результаты расчетов температурной зависимости сопротивления композита по формуле (2) в случае, когда для $\rho_m(H,T)$ и $\rho_s(H,T)$ взяты выражения (4) и (5), при различных соотношениях осей ФМ-эллипса a/b. Как видно из этого рисунка, только для очень вытянутых эллипсоидов ФМ-фазы (a/b > 10) теория удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости. Другими словами, металлические области формируются в пленках La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3- δ}, скорее, как страйп-домены, а не в виде компактных кластеров.

На рис. 3 сплошными линиями представлены результаты численного моделирования температурной зависимости сопротивления, описываемого выражениями (2), (4) и (5) при a/b = 10 и значениях магнитного поля H = 0и 10 kOe. Здесь же точками показаны соответствующие экспериментальные данные для пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3- δ}. Следует учитывать, что магнитное поле: 1) меняет энергию магнитоупругого полярона; 2) смещает температуру зарождения металлических доменов и соответственно температуру перколяционного перехода; 3) ориентирует магнитные моменты ФМ-доменов. Оценим относительную роль каждого их этих эффектов.

Последнее слагаемое в (4) позволяет учесть первый фактор. На рис. 3 кривая 2 отвечает ситуации, когда энергия магнитоупругого полярона в поле 10 kOe изменилась на 50 K, т.е. когда число спинов, "охваченных" одним носителем заряда, порядка $20S_{Mn}$. При этом температура зарождения металлических доменов не менялась: $T_m = T_C$. Как видно из этого рисунка, даже при большом числе спинов ионов марганца S_{Mn} , формирующих магнонную составляющую "шубы" полярона, влияние поля на сопротивление через этот механизм крайне слабое. Выражение (3) позволяет исследовать роль второго фактора. Кривая 3 на том же рисунке иллюстрирует влияние изменения температуры зарождения металлических доменов T_m в магнитном поле на сопротивление композита. Смещение T_m и T_0 примерно на 10 К в область больших температур позволяет удовлетворительно описать экспериментальную зависимость для пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3- δ}.

Изменение сопротивления композита при данной температуре из-за изменения ориентации магнитных моментов ФМ-областей в магнитном поле можно учесть с помощью моделей, разработанных ранее для гранулированных систем (см., например, [17]). Для манганатов лантана этот механизм магниторезистивности обсуждался в работе [18]. Рассматривалась ситуация, когда металлические ФМ-домены в полупроводниковой матрице имеют сферическую форму, а их относительная доля (параметр заполнения f) мал: $f \ll 1$. В этом случае величина магниторезистивного эффекта, обусловленного переориентацией магнитных моментов, пропорциональна параметру f. Случай сильно вытянутых эллипсоилов ФМ-фазы требует отдельного рассмотрения. Вместе с тем есть основания полагать, что для манганитов лантана этот механизм магниторезистивности в актуальной для нас области температур не является существенным [2,15].

b) Коэффициент Зеебека. Температурную и полевую зависимости термоэдс композита найдем, используя результаты предыдущего раздела и выражения для термоэдс компонент композита.

На рис. 4 точками представлены результаты измерений температурной зависимости коэффициента Зеебека пленок $La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3-\delta}$ в нулевом магнитном поле и в поле 5 kOe [9]. Поведение термоэдс в металличе-



Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Зеебека тонкой пленки композита на массивной подложке. a/b = 10, $T_0 = 120$, $T_m = 220$ K $= T_C$. Точки — экспериментальные данные для пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3- $\delta}$ без магнитного поля (*I*) и при H = 5 kOe (*2*).}

ской ($T < 180\,{\rm K})$ фазе описывается зависимостью вида

$$S_m(T) = (10^{-2}K^{-1}T - 3 \cdot 10^{-4}K^{-2}T^2) \,\mu\text{V/K.}$$
(6)

В парамагнитной области (T > 220 K) имеем

$$S_s(T) = (7000 \,\mathrm{K}/T - 22) \,\mu\mathrm{V/K}.$$
 (7)

Учтем теперь, что теплопроводность тонкопленочного образца определяется в основном теплопроводностью подложки. Для коэффициента Зеебека пленки на подложке имеем тогда выражение [10,19]

$$S(T,H) = \frac{\rho_s S_m - \rho_m S_s + \rho_{\exp}(T,H)(S_s - S_m)}{(\rho_s - \rho_m)}.$$
 (8)

Подчеркнем, что, поскольку асимптотики для низкотемпературной и высокотемпературной компонент термоэдс не зависят от магнитного поля, вся зависимость S(T, H)от поля определяется только экспериментальной зависимостью сопротивления $\rho_{\exp}(T, H)$.

На рис. 4 сплошными линиями представлены результаты моделирования температурной зависимости коэффициента Зеебека, описываемого выражением (8), при a/b = 10 и значениях магнитного поля H = 0 и 5 kOe. Здесь же точками показаны соответствующие экспериментальные данные для пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3-δ}. Совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей указывает на то, что модель эффективной среды правильно отражает физику явления.

3. Обсуждение результатов

Ранее нами была предпринята попытка описать свойства La-дефицитных систем в рамках двухжидкостной модели [8,9], а именно предполагалось, что выше и ниже температуры магнитного перехода в системе существуют два типа носителей заряда, различающиеся характером взаимодействия с магнитной подсистемой (два канала проводимости). Зонные носители заряда упруго взаимодействуют с магнитной подсистемой; движение другой группы носителей заряда является активационным с испусканием и поглощением магнонов. Эти две группы носителей имеют совершенно разные температурные зависимости сопротивления: в первом случае сопротивление растет с увеличением температуры, в то время как для неупругих процессов сопротивление уменьшается с ростом температуры. Оказывается, что при определенных требованиях к свойствам системы смена одного механизма проводимости другим происходит не только достаточно резко, но и достаточно чувствительно к магнитному полю, чтобы обеспечить колоссальный магниторезистивный эффект. (Использование двухжидкостной модели для описания свойств манганитов лантана можно найти также в работах [16,20,21].)

Двухжидкостная модель удовлетворительно воспроизводила магниторезистивные свойства тонких пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3-δ}, однако оказалась недостаточной для описания термоэлектрических характеристик, что отмечалось также и другими авторами (см., например, [20]). На основании полученных результатов были высказаны аргументы в пользу внутренней магнитной и электрической неоднородности системы [9]. С учетом последних экспериментов [3–6] феноменологическое описание магнитотранспортных свойств La-дефицитных манганитов лантана в температурной области ниже T_C естественно было представлять моделью описанной выше эффективной среды.

В данной работе исследованы транспортные свойства двухфазного композита, фазы которого однородны в кристаллографическом отношении, но отличаются концентрацией носителей заряда и магнитным порядком. Соотношение между объемами фаз зависит от температуры и величины магнитного поля. Предполагается, что именно такая электрическая и магнитная структура характерна для манганитов лантана в широком температурном интервале ниже температуры магнитного фазового перехода T_C .

Результаты обсуждаются в рамках модели, когда концентрация металлической ферромагнитной фазы в полупроводниковой парамагнитной матрице является вторичным параметром порядка, в то время как намагниченность — первичный параметр порядка. Основное предположение теории состоит в том, что и в металлической, и полупроводниковой фазах носителями заряда являются магнитоупругие поляроны, так что переход металл– диэлектрик происходит как перколяционный переход, сопровождаемый кроссовером поляронной проводимости.

Показано, что феноменологическая картина внутренней электрической и магнитной неоднородности пленок La_{0.7}Mn_{1.3}O_{3- δ} дает качественно правильное описание полевых и температурных зависимостей их транспортных свойств в широком температурном интервале ниже T_C . Как и авторы [10], мы обнаружили, что металлические домены появляются в виде очень вытянутых эллипсоидов, а не "капель" компактной формы. Такая форма доменов обеспечивает достаточно резкий переход металл-диэлектрик, что и характерно для образцов хорошего качества.

Список литературы

- [1] E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev. 100, 2, 545 (1955).
- [2] Э.Л. Нагаев. УФН 166, 8, 833 (1996).
- [3] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong. Nature 399, 560 (1999).
- [4] M. Fath, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka. J. Aarts, J.A. Mydosh. Science 285, 5433, 1540 (1999).
- [5] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. Lett. 81, 9, 1957 (1998).
- [6] Г.А. Петраковский, Н.В. Волков, В.Н. Васильев, К.А. Саблина. Письма в ЖЭТФ 71, 4, 210 (2000).
- [7] A.N. Lágarkov, A.K. Sarychev. Phys. Rev. B53, 10, 6318 (1996).
- [8] В.Н. Криворучко, С.И. Харцев. ФНТ 24, 11, 1070 (1998).

- [10] M. Jiame, P. Lin, S.H. Chun, M.B. Salamon, P. Dorsey, M. Rubinstein. Phys. Rev. B60, 2, 1028 (1999).
- [11] F. Zhong, Z.D. Wang. Phys. Rev. B61, 5, 3192 (2000).
- [12] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. Наука, М. (1984). 248 с.
- [13] V. Dyakonov, A. Prohorov, V. Shapovalov, S. Khartsev, V. Krivoruchko, V. Michailov, V. Pashchenko, E. Zubov, P. Aleshkevych, K. Dyakonov, S. Piechota, H. Szymczak. Phys. Lett. A268, 3, 202 (2000).
- [14] L.J. Zou, H.Q. Lin, Q.Q. Zeng. J. Appl. Phys. 83, 11, 7363 (1998).
- [15] В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. ФНТ 26, 3, 231 (2000).
- [16] S. Zhang. J. Appl. Phys. 79, 8, 4542 (1996).
- [17] M. Rubinstein. Phys. Rev. B50, 6, 3830 (1994).
- [18] В.Н. Криворучко. ФНТ 22, 9, 1047 (1996).
- [19] D. Bergman, D. Stroud. Solid State Physics / Ed. H. Ehrenreich and D. Turnbull. Academic Press, N.Y. (1992). V. 46. P. 147.
- [20] M. Rubinstein, D.J. Gillespie, J.E. Snyder, T. Tritt. Phys. Rev. B56, 9, 5412 (1997).
- [21] M. Rubinstein. J. Appl. Phys. 87, 9, 5019 (2000).