

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

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

ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В КОНТАКТАХ  $MgB_2/LCMO$ :  
ПОДАВЛЕНИЕ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ МАНГАНИТА  
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОРЯДКА ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ

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

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2012 года

*Методом туннельной спектроскопии исследовано влияние температуры на энергетический спектр манганита  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  (LCMO). Туннельные контакты  $MgB_2/LCMO$  приготовлены на частично обескислороженном тонком ( $d \leq 50 \text{ \AA}$ ) поверхностном слое кристаллов манганита с локальной температурой Кюри  $T_C^* \approx 150 \text{ K}$ , меньшей объемной температуры Кюри ( $T_C = 250 \text{ K}$ ) LCMO. Это позволило проследить за температурным изменением электронного спектра манганита вплоть до температуры перехода металл–диэлектрик при сохранении металлической проводимости обкладок туннельного контакта  $MgB_2/LCMO$ . В результате обнаружено резкое подавление (коллапс) состояний зоны  $e_g^{\uparrow}$  манганита при температуре перехода металл–диэлектрик. Сравнение с данными оптической спектроскопии показывает, что причина явления в том, что электроны проводимости LCMO, выпадающие из когерентной зонной динамики при  $T \approx T_C$ , локализируются, образуя ковалентные связи с ионами кислорода в диапазоне энергий от  $-2$  до  $-8 \text{ eV}$ , т.е. существенно ниже уровня Ферми.*

**Ключевые слова:** манганиты, эффект колоссального магнитного сопротивления, зонная структура, туннельный эффект

*Методом тунельної спектроскопії досліджено вплив температури на енергетичний спектр манганіту  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  (LCMO). Тунельні контакти  $MgB_2/LCMO$  були приготовлені на частково обескисневому тонкому ( $d \leq 50 \text{ \AA}$ ) поверхневому шарі кристалів манганіту з локальною температурою Кюрі  $T_C^* \approx 150 \text{ K}$ , меншою за об'ємну температуру Кюрі ( $T_C = 250 \text{ K}$ ) LCMO. Це дозволило простежити за температурною зміною електронного спектра манганіту включно до температури переходу метал–діелектрик при збереженні металевої провідності обкладок тунельного контакту  $MgB_2/LCMO$ . В результаті виявлено різке подавлення (коллапс) станів зони  $e_g^{\uparrow}$  манганіту при температурі переходу метал–діелектрик. Порівняння з даними оптичної спектроскопії показує, що причина явища в тому,*

*що електрони провідності LCMO, що випадають з когерентної зонної динаміки при  $T \approx T_C$ , локалізуються, утворюючи ковалентні зв'язки з іонами кисню в діапазоні енергій від  $-2$  до  $-8$  eV, тобто істотно нижче рівня Фермі.*

**Ключові слова:** манганіти, ефект колосального магнітного опору, зонна структура, тунельний ефект

### Введение

Манганиты относятся к наиболее востребованным и хорошо изученным сильнокоррелированным системам [1–3]. Их зонная структура обычно анализируется в рамках модели двойного обмена, которая не может количественно воспроизвести наблюдаемые колоссальные изменения в проводимости при переходе через  $T_C$  [1,2,4,5]. Наиболее известный подход к решению проблемы был предложен в работе [5], где развита идея, что магнитный беспорядок в парамагнитной фазе (при  $T > T_C$ ), приводящий к сравнительно небольшой локализации носителей, запускает процесс образования локализованных носителей (поляронов) за счет сильного электрон-фононного взаимодействия с участием эффекта Яна–Теллера. Конструктивно эта идея была реализована группой Dagotto (см. работы [6–8] и приведенные там ссылки).

Для экспериментального анализа зонных спектров манганитов широко используется туннельная методика [9–12]. Эффекты зонной структуры хорошо проявляются в туннельной проводимости сильнокоррелированных систем вопреки известному [13] «сокращению Харрисона». Дело в том, что при туннелировании в манганиты, которые также являются сильнокоррелированными металлами [3,4], «голый» электрон «одевается» соответствующими виртуальными возбуждениями. Однако «сокращение Харрисона» [13] относится только к «голому» электронному состоянию, и поэтому в данной ситуации особенности зонной структуры в туннельной проводимости сохраняются. Согласно данным туннельной спектроскопии [9–12] и расчетам в технике LDA и LDA+U [14–16] зона проводимости манганита представлена состояниями  $e_g^\uparrow$  со спином «вверх», «хвосты» кислородных состояний  $O_{2p}^{\uparrow\downarrow}$  не достигают уровня Ферми, на который не выходят также состояния  $t_{2g}^\uparrow$  со спином «вниз». Иными словами, с позиции туннельного эксперимента [11,12] манганиты лантана LCMO являются зонными половинными металлами.

В настоящей работе методом туннельной спектроскопии показано, что даже чрезвычайно трудоемкие расчеты [6–8], ограниченные модифицированной (по [4,5]) схемой двойного обмена, не вскрывают подлинный характер изменения зонной структуры манганитов в окрестности температуры Кюри  $T_C$ . Эксперимент показал, что при переходе через точку  $T_C$  зона проводимости  $e_g^\uparrow$  полностью подавляется, что объясняет колоссальное изменение проводимости манганита в этой температурной области. Этот результат согласуется с данными ARPES [17] и результатами оптических экспериментов [18,19].

## Методика и результаты эксперимента

Туннельные контакты приготавливали с помощью техники скользящего касания металлического электрода поверхности кристалла LСМО. В качестве электрода использовали сверхпроводник  $\text{MgB}_2$  ( $T_C = 37$  К). В соответствии с принципами электронной туннельной спектроскопии [13] туннельный характер протекания тока в контактах  $\text{MgB}_2/\text{LСМО}$  подтверждается наблюдением энергетической щели  $\Delta \approx 7$  meV сверхпроводника  $\text{MgB}_2$  (рис. 1).

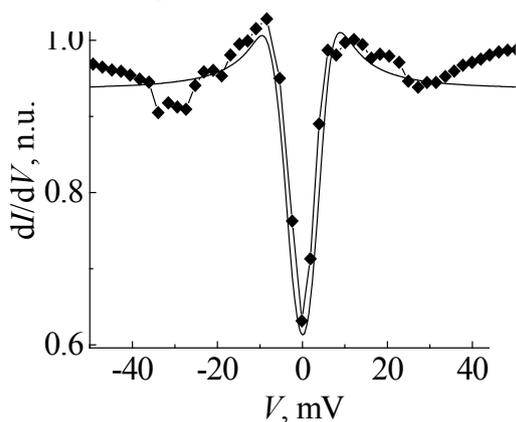


Рис. 1. Энергетическая щель  $\text{MgB}_2$  в спектре контакта  $\text{MgB}_2/\text{LСМО}$ : — — расчет,  $\blacklozenge$  — эксперимент

Для приготовления образцов с крупными микрокристаллами LСМО керамический порошок  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ , полученный по стандартной технологии, пресовали в виде пластинок размерами  $0.1 \times 1 \times 10$  mm под давлением  $P \sim 20$  kbar. Пластины отжигали при температуре  $T = 1300^\circ\text{C}$  в течение 4 h, а затем — при  $T = 1250^\circ\text{C}$  еще в течение 2 h. В результате в пластинках возникала структура из хорошо сформированных микрокристаллов LСМО с размерами 10–15  $\mu\text{m}$ . Согласно рентгеновскому анализу полученные образцы были однофазными с параметрами решетки, соответствующими литературным данным [1,2].

Измерения транспортных характеристик манганита проводили по стандартной четырехзондовой схеме. Токовые и потенциальные контакты на пластинках LСМО приготавливали нанесением серебряной пасты с последующим нагревом до  $450^\circ\text{C}$ , обеспечивающим диффузию серебра в поверхностный слой образца. Такие контакты имели переходное сопротивление  $R_{\square} \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Колоссальный магниторезистивный эффект (относительное изменение  $\delta R/R(H)$  сопротивления  $R(H)$  пластин в магнитном поле  $H$ ) при температуре жидкого азота и  $H = 300$  Oe составлял всего 0.3%, что указывает на несущественный вклад контактов между гранулами в проводимость образцов.

Особенностью данной работы является то, что туннельные контакты  $\text{MgB}_2/\text{LСМО}$  (сопротивлением  $\sim 10 \Omega$ ) приготавливали не на очищенной поверхности кристалла LСМО, а на частично обескислороженном тонком ( $d \leq 50 \text{ \AA}$ ) поверхностном слое кристалла, который имел локальную температуру  $T_C^* \approx 150$  К, много меньшую  $T_C$  объема кристалла. В результате температурная зависимость проводимости  $G(V = 0)$  контакта характеризовалась двумя осо-

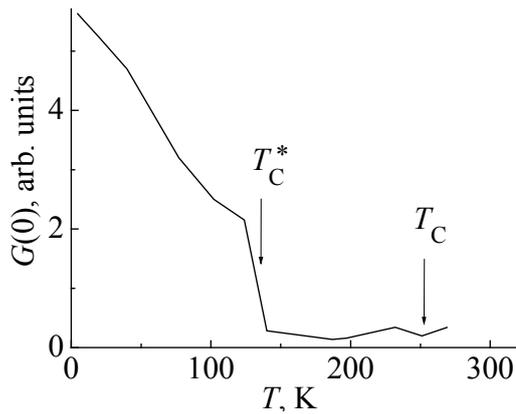


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости  $G(V=0)$  контакта  $\text{MgB}_2/\text{LCMO}$

Это позволило при повышении температуры детально проследить за изменением зонной структуры манганита LCMO при переходе через точку  $T_C^*$  (рис. 3). Отметим, что температура  $T_C^* = 150$  К близка к температуре Кюри пленок LCMO, которые исследовались в работе [9] методом сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Но высокий уровень шума, характерный для сканирующих микроскопов (сопротивление которых  $\sim 10^5 \Omega$ ), а также дрожание острия микроскопа не позволили авторам [9,10] измерить проводимость контактов с достаточной точностью, чтобы обнаружить эффект подавления плотности состояний  $e_g^\uparrow$  при переходе через температуру Кюри. Фактически измерялись характеристики, усредненные по записям и по площади контакта, при этом с изменением температуры удалось наблюдать изменение величины псевдощели (подавления плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми) [9]. Наличие псевдощели характерно для многих сильнокоррелированных металлических систем [3]. Наблюдение такой псевдощели (рис. 4), как и сверхпроводящей энергетической щели  $\text{MgB}_2$ ,

бенностями – резким изменением при  $T = T_C^*$  и существенно более слабым при  $T = T_C$  (рис. 2).

В представляющей интерес окрестности температуры перехода металл-диэлектрик поверхностного слоя манганита ( $T \sim 150$  К) объем кристалла манганита (с температурой перехода 250 К) оставался в металлической фазе, что обеспечивало подвод приложенного электрического потенциала  $V$  непосредственно к контакту  $\text{MgB}_2$ -диэлектрик-поверхностный слой LCMO.

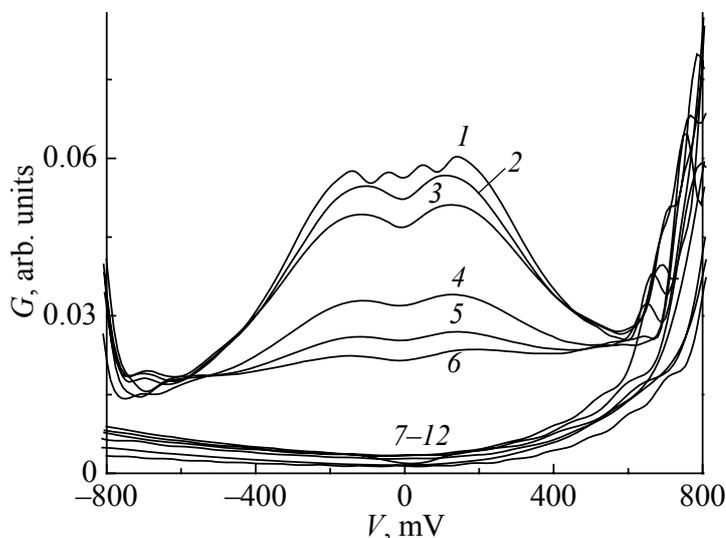
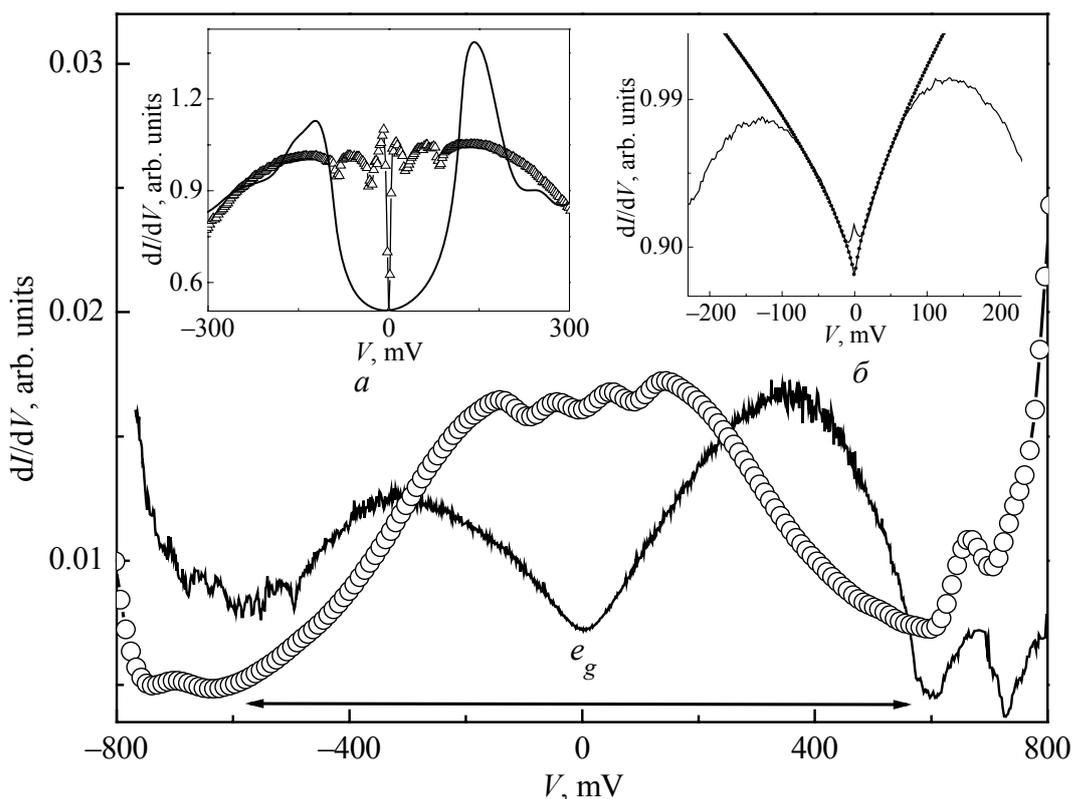


Рис. 3. Зависимость проводимости  $G(V) = dI/dV$  контакта  $\text{MgB}_2/\text{LCMO}$  при температурах  $T = 4.5$  (1), 20 (2), 40 (3), 77 (4), 102 (5), 124 (6), 140, 187, 197, 232, 251, 269 (7–12) К

свидетельствует о туннельном характере прохождения тока. Согласно рис. 4,б псевдощель в LCMO можно аппроксимировать зависимостью  $G(V) = G_0(1 + |V/\Delta_{PG}|^\gamma)$ , где параметры  $\gamma = 0.7$  и  $\Delta_{PG} \approx 140$  meV, что соответствует данным, приведенным в работе [20].

### Обсуждение результатов

Сравнение измеренной проводимости туннельных контактов  $MgB_2/LCMO$  со спектром СТМ [9] показано на вставке рис. 4,а. Как видим, для разных спектроскопических методик наблюдается хорошее соответствие ширины спектра  $e_g^\uparrow$ -зоны, но в отличие от данных СТМ высокая чувствительность «классической» туннельной спектроскопии [13] и стабильность контактов при изменении температуры позволили детально проследить за изменением зонной структуры манганита при прохождении через  $T_C^*$  (см. рис. 3). При переходе поверхностного слоя манганита в «диэлектрическую» фазу ( $T \approx T_C^*$ ) наблюдается коллапс  $e_g^\uparrow$ -зоны в полосе энергий  $-0.6 < eV < 0.6$  eV (рис. 4). Иными словами, при  $T \approx T_C^*$  манганит из состояния «половинного металла»



**Рис. 4.** Сравнение туннельных спектров контактов  $MgB_2/LCMO$  (—○—) и  $Ag/LCMO$  [11] (—). На вставках: *a* – туннельный спектр  $MgB_2/LCMO$  (—△—) и данные СТМ [9] (—); *б* – псевдощель в спектре контакта  $MgB_2/LCMO$  при  $T = 28$  К (пояснения в тексте)

переходит в «диэлектрическое» состояние скачком (рис. 4,а). Полученный результат согласуется с данными фотоэмиссионной спектроскопии [17,21], но противоречит недавним квантовомеханическим расчетам в рамках обобщенной модели двойного обмена [6–8]. В частности, эксперимент (см. рис. 1) демонстрирует нарушение «правила сумм» для плотности  $e_g^{\uparrow}$ -состояний квазичастиц  $N(\varepsilon) \propto G_{eV=\varepsilon}$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} N(\varepsilon)d\varepsilon = \text{const} ,$$

которое соблюдалось в расчетах [6–8] (реально эти расчеты ограничивались окрестностью уровня Ферми в полосе  $\pm 2t$ , где  $t$  – матричный элемент перескока в гамильтониане двойного обмена,  $2t \sim 1$  eV [1–3]). Согласно данным ARPES и оптической спектроскопии [17,18] нарушение «правила сумм» обусловлено передачей при  $T \rightarrow T_C$  значительной доли спектрального веса зонных  $e_g^{\uparrow}$ -состояний на квантовые состояния манганита, расположенные глубоко под уровнем Ферми, чего обычная схема двойного обмена [5–7] не учитывает. В соответствии с расчетами в схеме LDA [14–16] электроны проводимости LСМО, выпадающие из зонной динамики, при  $T > T_C^*$  могут локализоваться, образуя ковалентные связи с ионами кислорода в районе энергий от  $-2$  до  $-8$  eV, т.е. существенно ниже диапазона, охватываемого в модели двойного обмена.

### Выводы

Таким образом, обнаруженный коллапс зоны проводимости манганита при переходе через температуру Кюри (см. рис. 3) показывает, что в эффекте колоссального магнитного сопротивления задействован значительно больший диапазон энергий, чем это принято в стандартной модели двойного обмена [1,2] и даже ее модифицированной схеме [6–8], которая учитывает также антиферромагнитный обмен и решеточные эффекты Яна–Теллера [5]. Отсюда следует, что резкое увеличение сопротивления манганитов при  $T \approx T_C$  объясняется не столько двойным обменом, участием в процессе янтеллеровских искажений и (или) упорядочением зарядового типа [1,6–8], сколько эффектами сильных электронных корреляций [3]. В результате при  $T \geq T_C$  реализуется передача состояний от уровня Ферми на глубину до 10 eV, где размещаются состояния электрона, ковалентно связанного с кислородом [2,14,15,17–19].

1. *E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
2. *В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов*, ФНТ **26**, 231 (2000).
3. *Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов*, Электронная структура соединений с сильными корреляциями, Ижевский институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск (2008).

4. В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников, И.А. Некрасов, З.В. Пчелкина, ЖЭТФ **139**, 983 (2011).
5. A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
6. Rong Yu, S. Dong, C. Şen, G. Alvarez, E. Dagotto, Phys. Rev. **B77**, 214434 (2008).
7. C. Şen, G. Alvarez, E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **105**, 097203 (2010).
8. C. Şen, S. Liang, E. Dagotto, cond.-mat 1109.1797.pdf (2012).
9. S. Seiro, Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, E. Koller, O. Kuffer, Ø. Fisher, Phys. Rev. **B77**, 020407 (2008).
10. S. Seiro, Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, E. Koller, R. Lortz, Ø. Fisher, Phys. Rev. **B80**, 100404 (2009).
11. В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, В.Ю. Таренков, ФТВД **16**, № 4, 115 (2006).
12. В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков, ФТВД **22**, № 2, 54 (2012).
13. Е.Л. Вольф, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
14. S. Satpathy, Z.S. Popović, F.R. Vukajlović, Phys. Rev. Lett. **76**, 960 (1996).
15. W.E. Pickett, D.J. Singh, Phys. Rev. **B53**, 1146 (1996).
16. Chunlan Ma, Zhongqin Yang, S. Picozzi, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 7717 (2006).
17. A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, M. Lippma, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Phys. Rev. **B76**, 201103 (2007).
18. A. Rusydi, R. Rauer, G. Neuber, M. Bastjan, I. Mahns, S. Müller, P. Saichu, B. Schulz, S.G. Singer, A.I. Lichtenstein, D. Qi, X. Gao, X. Yu, A.T.S. Wee, G. Stryganyuk, K. Dörr, G.A. Sawatzky, S.L. Cooper, and M. Rübhausen, Phys. Rev. **B78**, 125110 (2008).
19. M. Aziz Majidi, Haibin Su, Yuan Ping Feng, M. Rübhausen, A. Rusydi, Phys. Rev. **B84**, 075136 (2011).
20. J. Mitra, A.K. Raychaudhuri, Ya.M. Mukovskii, D. Shulyatev, Phys. Rev. **B68**, 134428 (2003).
21. J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan, Nature (London) **392**, 794 (1998).

V.A. Boichenko, A.I. D'yachenko, V.N. Krivoruchko, V.Yu. Tarenkov

## TUNNELING EFFECT IN THE MgB<sub>2</sub>/LCMO JUNCTION: SUPPRESSION OF THE CONDUCTION BAND OF A MANGANITE AT $T \rightarrow T_C$

The effect of temperature on energy spectrum of the La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> manganite (LCMO) was investigated using tunneling spectroscopy. Tunnel junctions of MgB<sub>2</sub>/LCMO were prepared on partially deoxygenated ( $d \leq 50$  Å) thin surface layer of manganite crystals with Curie temperature  $T_C^* \approx 150$  K, that was lower of the temperature  $T_C = 250$  K of the bulk LCMO. This allowed monitoring the temperature change of the electronic spectrum of the manganite up to the temperature of the metal–insulator transition, while retaining metallic conductivity of the facings of the MgB<sub>2</sub>/LCMO tunnel junction. As a result, sharp suppression (collapse) of states of  $e_g^\uparrow$  band manganite at the metal–insulator transition temperature was observed. Comparison with the optical spec-

troscopy data shows that the cause of the phenomenon is that the conduction electrons of LCMO, falling out of the coherent dynamics of the band at  $T \approx T_C$ , are localized and form covalent bonds with the oxygen ions in the energy range from  $-2$  to  $-8$  eV, i.e. substantially below the Fermi level. Therefore, the effect of colossal magnetic resistance involved much wider energy range than that in the standard double-exchange model, which also takes into account the antiferromagnetic exchange and lattice Jan–Teller effects. It follows that the sharp increase in the resistance of the manganites at  $T \approx T_C$  reflects not only double exchange, participation in the Jan–Teller distortion, charge ordering but mostly the effects of strong electron correlations.

**Keywords:** manganites, effect of colossal magnetic resistance, band structure, tunnel effect

**Fig. 1.**  $\text{MgB}_2$  energy gap in the spectrum of  $\text{MgB}_2/\text{LCMO}$  junction: — – calculation,  $-\blacklozenge-$  – experiment

**Fig. 2.** Temperature dependence of the conductance  $G(V=0)$  of  $\text{MgB}_2/\text{LCMO}$  junction

**Fig. 3.** Dependence of the conductance  $G(V) = dI/dV$  of the  $\text{MgB}_2/\text{LCMO}$  junction at  $T = 4.5, 20, 40, 77, 102, 124, 140, 187, 197, 232, 251, 269$  K

**Fig. 4.** Comparison of the tunneling spectra of  $\text{MgB}_2/\text{LCMO}$  junction ( $-\circ-$ ) and  $\text{Ag}/\text{LCMO}$  [11] ( $-$ ). The insets:  $a$  – tunneling spectrum of  $\text{MgB}_2/\text{LCMO}$  ( $-\triangle-$ ) and STM data [9] ( $-$ );  $b$  – pseudogap in the spectrum of  $\text{MgB}_2/\text{LCMO}$  junction at  $T = 28$  K