

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

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

СПЕКТРОСКОПИЯ МИНОРНЫХ СОСТОЯНИЙ В НАНОКОНТАКТАХ С МАНГАНИТАМИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: v.a.boichenko@bk.ru

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2011 года

На примере манганита $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO) показана возможность спектроскопии краев энергетических зон металлов в туннельных контактах с экстремально малой толщиной потенциального барьера $d < 8 \text{ \AA}$. Методом высоких гидростатических давлений доказано, что такие барьеры возникают на границе благородный металл (серебро)–манганит. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) туннельных контактов с экстремально малой толщиной барьера показали, что край «минорной» энергетической зоны $t_{2g\downarrow}$ расположен на 350 meV выше уровня Ферми. Поэтому в объеме кристалла манганиты являются половинными металлами со 100%-ной поляризацией. Кислородная $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ зона в манганите LCMO не выходит на уровень Ферми и отстоит от него на 0.3–0.4 eV.

Ключевые слова: сильно коррелированные системы, зонная структура, микроконтактная спектроскопия, высокие давления

В манганитах типа $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ при температуре $T \ll T_C \approx 260 \text{ K}$ подавляющая часть носителей имеет одно направление спинов, но возможны также «минорные» состояния, направление спинов которых противоположное [1]. Чем меньше доля минорных состояний, тем выше степень поляризации спинов электронов на уровне Ферми, которая необходима для реализации элементов спинтроники (устройств, функциональные свойства которых зависят от спинов электронов) [2]. В манганите LCMO минорные состояния возникают, если за уровень Ферми проникают $t_{2g\downarrow}$ состояния, что предсказывали ранние расчеты зонной структуры [3]. Однако эти вычисления не учитывали эффекты сильных корреляций между электронами, способные существенно реконструировать структуру энергетических зон [4] и, в частности, сместить минорные $t_{2g\downarrow}$ состояния от уровня Ферми. Для определения положения края минорной зоны $t_{2g\downarrow}$ в настоящей работе используются контакты Ag/LCMO, сопротивление которых практически не менялось при давлениях $P < 10 \text{ kbar}$, что возможно только для переходов с экстремально тонким потенциальным барьером $d < 8 \text{ \AA}$ [5].

Хорошо известно [6], что обращение в нуль групповой скорости квазичастиц на краю энергетической зоны непосредственно не приводит к особенности в туннельной проводимости. Однако если в металле на краю зоны имеются плоские участки, то при энергии электронов, близких к энергии края зоны, происходит резкое уменьшение доступного фазового пространства, что может привести к сильному изменению туннельной проводимости [7]. Края энергетических зон манганита удалены от уровня Ферми, поэтому для анализа такого эффекта необходимо учитывать характер туннельного барьера. Ограничимся приближением ферми-жидкости, низкими температурами, зеркальным прохождением электрона через туннельный барьер и пределом параболической зоны для серебра и манганита. При положительном напряжении V на серебре (металл 2) электрон туннелирует из манганита (металл 1). За начало отсчета энергии удобно взять дно зоны проводимости манганита с энергией Ферми E_{F_1} . Полная кинетическая энергия туннелирующего электрона $E = E_{\parallel} + E_z$, где E_{\parallel} и E_z соответствуют его движению параллельно и перпендикулярно плоскости барьера. Коэффициент прохождения через барьер P зависит только от E_z и напряжения смещения V , а ток дается формулой

$$I(V)_{1 \rightarrow 2} \propto \int_{\alpha(E_{F_1} - eV)}^{E_{F_1}} (E_{F_1} - E_z) P_{1 \rightarrow 2}(E_z, V) dE_z + eV \int_0^{\alpha(E_{F_1} - eV)} P_{1 \rightarrow 2}(E_z, V) dE_z, \quad (1)$$

$$P_{1 \rightarrow 2}(E_z, V) = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_0^d dx \sqrt{2m\alpha(U_{1 \rightarrow 2}(x, V) - E_z)} \right],$$

$$U_{1 \rightarrow 2}(x, V) = \left[U_{1p} + (U_{2p} - U_{1p} - eV) \frac{x}{d} \right] \theta(x) \theta(d - x),$$

$$U_{1p} = U_1 + E_{F_1}, \quad U_{2p} = U_2 + E_{F_2}, \quad \alpha(x) \equiv x\theta(x), \quad \theta(x > 0) = 1, \quad \theta(x \leq 0) = 0,$$

где U_1, U_2 – высота потенциального барьера (для электронов на уровне Ферми) на границе с металлами 1 и 2. При отрицательном потенциале на серебре (энергия Ферми E_{F_2}) электроны туннелируют из серебра в манганит, начало отсчета энергии – дно зоны проводимости серебра, ток определяется формулой

$$I(V)_{2 \rightarrow 1} \propto \int_{\alpha(E_{F_2} - eV)}^{E_{F_2}} (E_{F_2} - E_z) P_{2 \rightarrow 1}(E_z, V) dE_z + eV \int_{\alpha(E_{F_2} - E_{F_1} - eV)}^{\alpha(E_{F_2} - eV)} P_{2 \rightarrow 1}(E_z, V) dE_z, \quad (2)$$

$$P_{2 \rightarrow 1}(E_z, V) = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_0^d dx \sqrt{2m\alpha(U_{2 \rightarrow 1}(x, V) - E_z)} \right],$$

$$U_{2 \rightarrow 1}(x, V) = \left[U_{2m} + (U_{1m} - U_{2m} - eV) \frac{x}{d} \right] \theta(x) \theta(d - x),$$

$U_{1m} = U_1 + E_{F_1}$, $U_{2m} = U_2 + E_{F_2}$. Высота потенциального барьера задана в энергетических единицах. Если U и d выразить соответственно в электрон-

вольтах ($1.6019 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}$) и ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), массу m взять равной массе свободного электрона ($m = 9.1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) и учесть, что постоянная Планка $\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, то константа $(2d/\hbar)(2mU)^{1/2} = 1.025$. В формулах (1), (2) коэффициент пропорциональности $K = 4\pi me/\hbar^3$.

На рис. 1 приведен расчет проводимости туннельного контакта при параметрах $E_{F_1} = 0.65 \text{ eV}$, $E_{F_2} = 4 \text{ eV}$, $U_1 = U_2 = 2 \text{ eV}$. Как видим, даже при прямоугольном барьере ($U_1 = U_2$) большая разница энергий Ферми $E_{F_1} \ll E_{F_2}$ приводит к резкой асимметрии проводимости. Излом в проводимости контакта при $eV = E_{F_1}$ (край энергетической зоны манганита) проявляется только для барьеров малой толщины $d \leq 10 \text{ \AA}$, при $d \geq 15 \text{ \AA}$ туннельная проводимость приобретает стандартную параболическую форму [6]. Иными словами, для спектроскопии краев энергетических зон металлов контакты с относительно большой толщиной барьера заведомо непригодны. Отличительной чертой этих контактов является также сильная зависимость их сопротивления от приложенного гидростатического давления [5]. Сопротивление туннельного контакта $R \propto \exp(-\zeta)$, $\zeta = 1.025d(\phi)^{1/2}$, d – толщина барьера (в ангстремах), ϕ – его высота (в eV). Если $\varepsilon = d \ln \zeta / dP$ – относительная сжимаемость фактора ζ , то при давлении P относительное изменение сопротивления контакта $R(0)/R(P) = \exp(\zeta \varepsilon P)$. Для $\phi = 1 \text{ eV}$, $d = 25 \text{ \AA}$ и $P \sim 10 \text{ kbar}$ $R(0)/R(P) \approx 1.5$, т.е. сопротивление контакта уменьшится на 50% [5]. Иная ситуация реализуется для барьера малой толщины – при $d = 8 \text{ \AA}$ отношение $R(0)/R(P) = 1.17$. Эксперимент, проведенный по методике, изложенной в работе [5], показал, что сопротивление $R(V=0)$ контакта при давлении $P = 10 \text{ kbar}$ ($T = 77 \text{ K}$) меняется на $\sim 5\%$ (рис. 2). То есть соответствующая толщина потенциального барьера контакта Ag/LCMO экстремально мала: $d < 8 \text{ \AA}$, что доказывает возможность его применения для спектроскопии энергетических зон в манганитах.

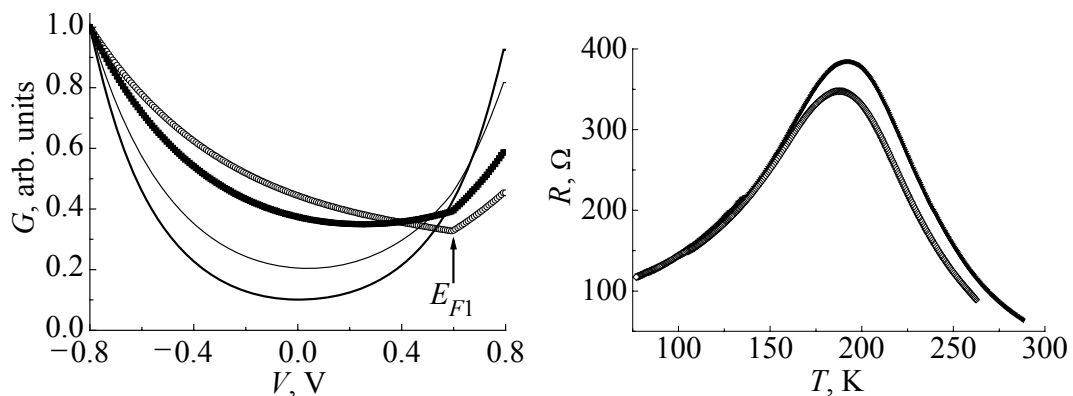


Рис. 1. Отражение края параболической энергетической зоны при $eV = E_{F_1}$ в туннельной проводимости контакта Ag/LCMO при разной толщине потенциального барьера d , Å (расчет): $-\circ-$ – 8, $-\blacksquare-$ – 10, $-\text{—}$ – 15, $-\text{---}$ – 20

Рис. 2. Влияние гидростатического давления на сопротивление контакта Ag/LCMO (эксперимент): $-\blacktriangledown-$ – $P = 0$, $-\diamond-$ – $P = 10 \text{ kbar}$

Для выделения краев минорных (спин «вниз» \downarrow) и мажорных (спин «вверх» \uparrow) зон манганитов мы использовали изменение ВАХ контакта в магнитном поле (дифференциальная методика) (рис. 3). Метод основан на возможности влияния полей ~ 5 Т на упорядочение спинов ионов Mn при температуре $T = 4.2$ К ($\mu_B = 0.67$ К/Т, $k_B = 0.086$ меВ/К, средний спин ионов Mn, умноженный на g -фактор, $Sg \approx 3.5$, в результате в поле $H = 5$ Т усредненное значение спина иона $\langle S \rangle = S \text{th}(\mu_B SgH/T) \approx S$. ВАХ контакта Ag/LCMO записывали при температуре $T = 4.2$ К в большом ($H = 5$ Т) и малом ($H \approx 0$) магнитных полях (рис. 3). Наблюдаемое поведение тока I через контакт в магнитном поле, по всей видимости, обусловлено тем, что в отличие от объемных измерений контактные измерения зондируют состояния поверхностного слоя образца. Инжектируемые в манганит электроны релаксируют на длине свободного пробега, не превышающей несколько десятков ангстрем. Поэтому изменение знака $dI = |I(H = 5 \text{ Т})| - |I(H = 0)|$, по-видимому, можно связать с неупорядоченностью спинов ионов марганца в тонком приповерхностном слое, который при объемных измерениях монокристалла вносит пренебрежимо малый вклад в его проводимость.

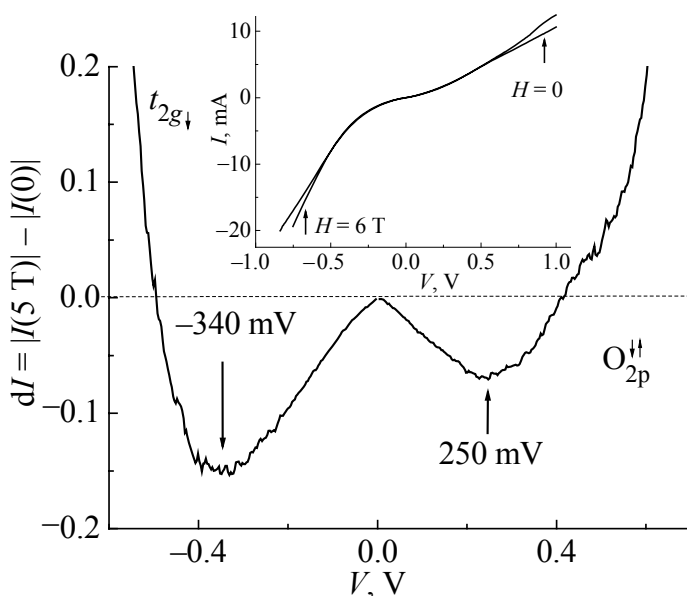


Рис. 3. Изменение тока dI в магнитном поле $H = 5$ Т контакта Ag/LCMO. На вставке – ВАХ контакта

На рис. 4 схематически показано распределение спинов ионов Mn в окрестности туннельного барьера, качественно поясняющее наблюдаемый эффект. Инжектор – парамагнитный металл, из которого могут туннелировать электроны как со спином \uparrow , так и со спином \downarrow . Если бы на поверхности контакта спины ионов Mn были выстроены, как в объеме, то в «мажорную» $e_{g\uparrow}$ зону туннелировали бы только электроны со спином \uparrow . Но на поверхности контакта при $H = 0$ часть спинов манганита «разболтана», что соответствует неполной поляризации $e_{g\uparrow}$ состояний. В результате при $H = 0$ и до напряжений, соответствующих минорным $t_{2g\downarrow}$, $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ зонам, в туннельный ток могут давать вклад электроны как со спином \uparrow , так и со спином \downarrow (ситуации a , b),

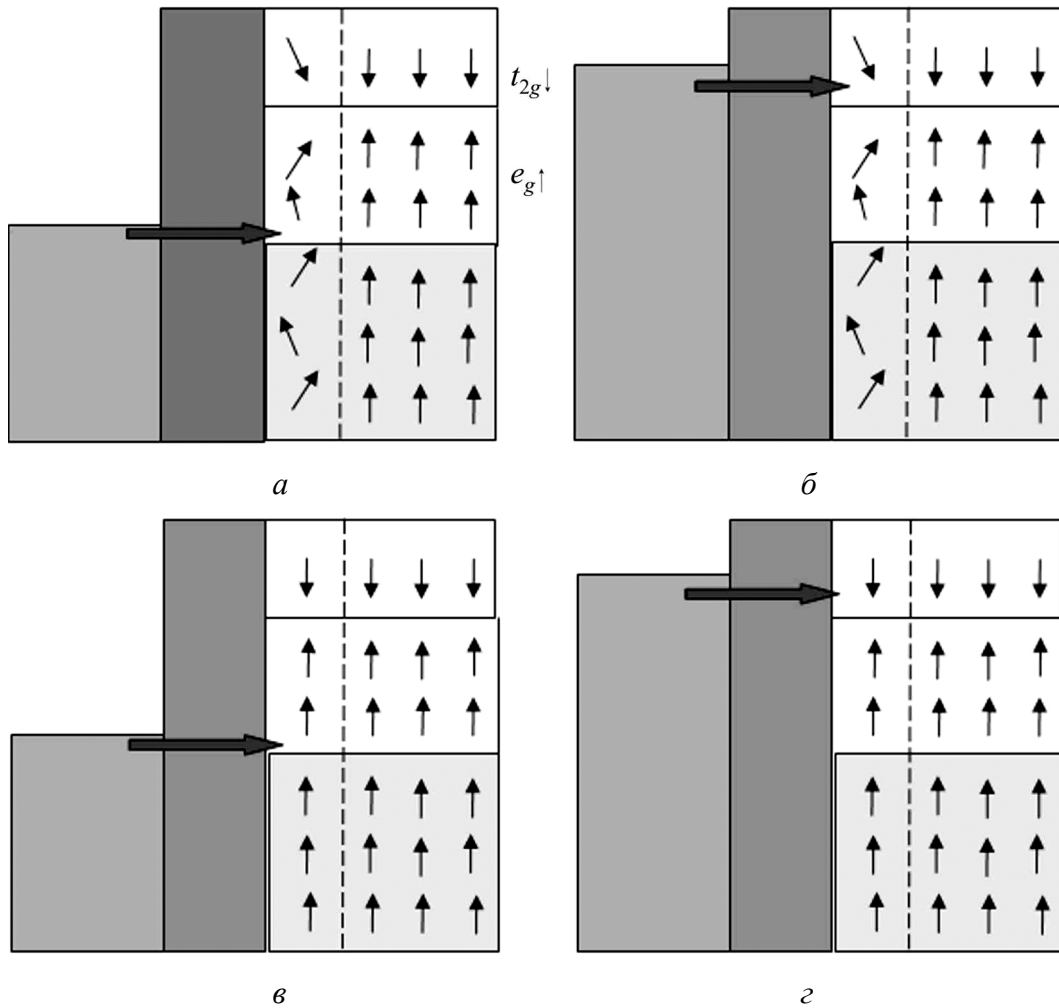


Рис. 4. Ориентация спинов ионов Mn в окрестности контакта (схематически)

что приводит к небольшому увеличению тока. Ситуации в, г соответствуют большому магнитному полю, при котором на поверхности контакта спины ионов марганца выстроены почти так же, как в объеме манганита (полная поляризация $e_{g\uparrow}$ состояний). Поэтому в зону $e_{g\uparrow}$ могут туннелировать из инжектора только электроны со спином \uparrow , что приводит к уменьшению тока.

Как видим из рис. 3, при достижении $e|V| > E_{t_{2g}}$ (где $E_{t_{2g}}$ – энергия края минорной $t_{2g\downarrow}$ зоны) открывается дополнительный канал туннелирования для электронов со спином \downarrow , что приводит к резкому росту разности dI . Аналогичная картина реализуется и при туннелировании электронов из кислородных состояний $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ (положительные смещения V).

Таким образом, измерения ВАХ туннельных контактов с экстремально малой толщиной барьера, выполненные в сильных магнитных полях (см. рис. 3), показывают, что край «минорной» энергетической зоны $t_{2g\downarrow}$ расположен на 340 meV выше уровня Ферми. Поэтому в объеме кристалла манганиты являются половинными металлами со 100%-ной поляризацией. Это не

согласуется с расчетом [3], не учитывающим эффекты сильных электронных корреляций, и существенно для применений в устройствах спиновой электроники [2]. Кислородная $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ зона в манганите LCMO не выходит на уровень Ферми и отстоит от него на 0.2–0.3 eV.

1. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
2. I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
3. W.E. Pickett, D.J. Singh, Phys. Rev. **B53**, 1146 (1996).
4. Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов, Электронная структура соединений с сильными корреляциями, Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», Москва–Ижевск (2008).
5. В.Г. Барьяхтар, О.В. Григуть, А.В. Василенко, А.И. Дьяченко, В.М. Свистунов, В.Ю. Таренков, О.И. Черняк, Письма в ЖЭТФ **47**, 457 (1988).
6. Е.Л. Вольф, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
7. L. Brey, Phys. Rev. **B75**, 104423 (2007).
8. В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, Ю.М. Николаенко, В.Ю. Таренков, Металлофиз. новейшие технол. **30**, 59 (2008).

В.О. Бойченко, О.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков

СПЕКТРОСКОПІЯ МІНОРНИХ СТАНІВ У НАНОКОНТАКТАХ ІЗ МАНГАНІТАМИ

На прикладі манганіту $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO) показано можливість спектроскопії країв енергетичних зон металів у тунельних контактах з екстремально малою товщиною потенційного бар'єру $d < 8 \text{ \AA}$. Методом високих гідростатичних тисків доведено, що такі бар'єри виникають на кордоні благородний метал (срібло) – манганіт. Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) тунельних контактів з екстремально малою товщиною бар'єру показали, що край «мінорної» енергетичної зони t_{2g1} розташований на 350 meV вище рівня Фермі. Тому в об'ємі кристалу манганіти є половинними металами з 100%-ною поляризацією. Киснева $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ зона в манганіті LCMO не виходить на рівень Фермі й відстоїть від нього на 0.3–0.4 eV.

Ключові слова: сильно корельовані системи, зонна структура, мікроконтактна спектроскопія, високий тиск

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

SPECTROSCOPY OF MINOR STATES IN NANOFUNCTIONS WITH MANGANITES

On the example of the $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO) manganite, tunnel spectroscopy demonstrated the possibility of the energy band edge determination in the tunnel junctions with

extremely small thickness of the potential barrier $d < 8 \text{ \AA}$. The method of high hydrostatic pressure proved that such barriers occur at the boundary of noble metal (silver) with manganite. Measurements of current-voltage characteristics (CVC) of the tunnel junctions with extremely small thickness of the barrier have shown that the edge of the «minor» energy band $t_{2g\downarrow}$ is located at $\sim 350 \text{ meV}$ above the Fermi level. Therefore, the bulk manganite crystals are half metal with 100% polarization. The oxygen $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ zone in the LCMO manganite does not achieve the Fermi level, being separated from it by 0.3–0.4 eV.

Keywords: strongly correlated systems, band structure, point-contact spectroscopy, high pressures

Fig. 1. The reflection of the parabolic energy band edge at $eV = E_{F_1}$ in the tunneling conductance of Ag/LCMO junction with varied thickness d (\AA) of the potential barrier (calculated): $-\circ-$ – 8, $-\blacksquare-$ – 10, $-\text{---}$ – 15, $-\text{--}$ – 20

Fig. 2. The influence of hydrostatic pressure on the resistance of the Ag/LCMO junction (experiment): $-\blacktriangledown-$ – $P = 0$, $-\diamond-$ – $P = 10 \text{ kbar}$

Fig. 3. Change in the current dI through Ag/LCMO junction in the magnetic field of 5 T. The inset illustrates CVC of the junction

Fig. 4. Spin orientation of the Mn ions in the vicinity of the junction (schematically)