

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 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 Mn^{3+} и 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 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 ε , меньшей величины сверхпроводящей энергетической щели Δ , 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°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-

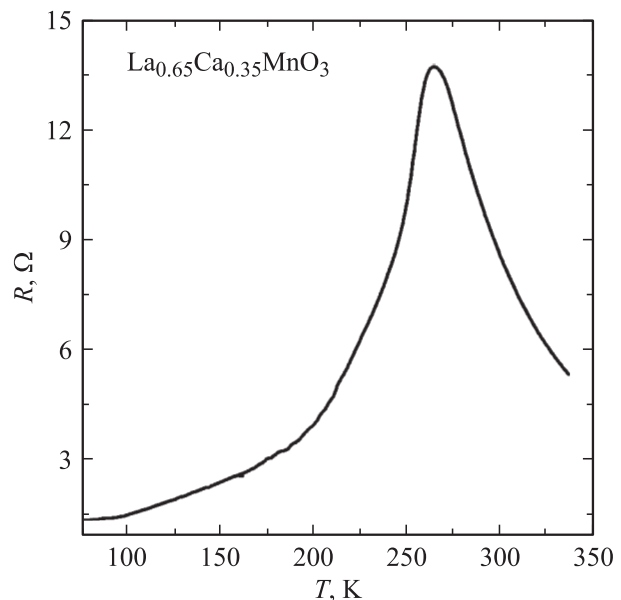


Рис. 1. Зависимость сопротивления пластины $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ от температуры.

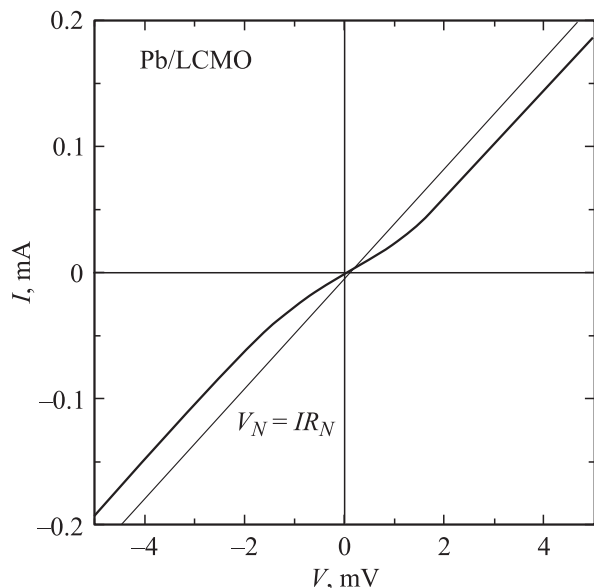


Рис. 2. ВАХ андреевского контакта $\text{Pb}/\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$, $T = 4.2\text{ K}$; показана также ВАХ контакта в нормальном состоянии инжектора Pb ($V_N = IR_N$).

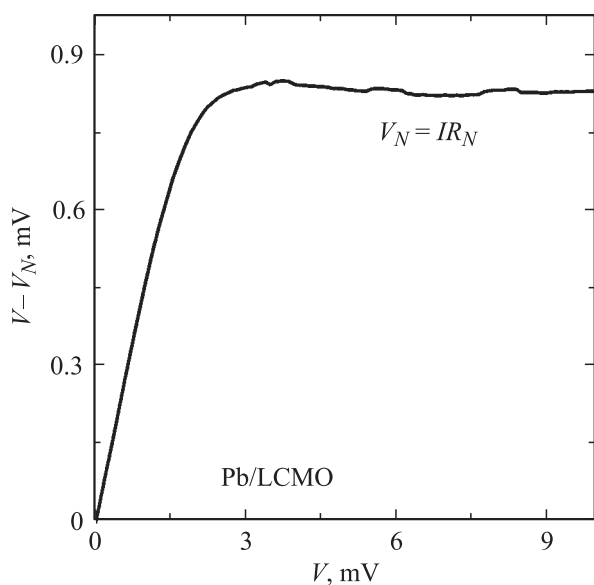


Рис. 3. Зависимость избыточного потенциала $\delta V = V - IR_N$ от напряжения на контакте $\text{Pb}/\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$. Зависимость $\delta V(V)$ выходит на асимптотику $\delta V \approx 0.85\text{ mV}$, что соответствует $\Delta_{\text{Pb}} = 1.3\text{ meV}$; $T = 4.2\text{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

своей бронзы, плавно поджимающей острие сверхпроводника. В качестве сверхпроводящих электродов использовались: Pb (температура сверхпроводящего перехода $T_C = 7.2\text{ K}$) и 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 δV 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 LSMO/Pb . Некоторые аналогичные результаты для контактов LCMO/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 LSMO/Pb и LCMO/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

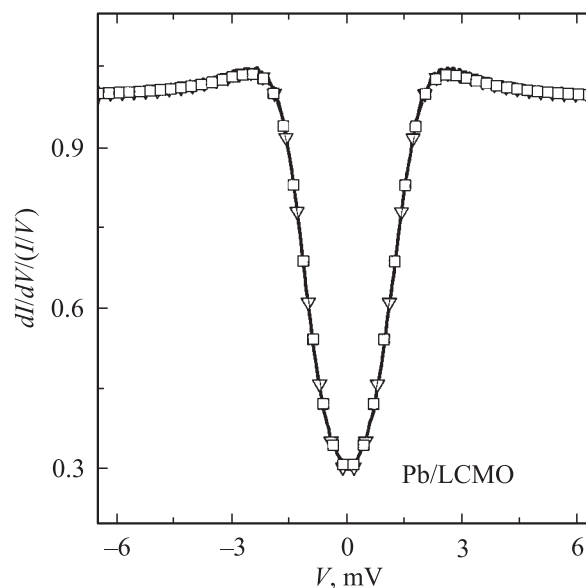


Рис. 4. Нормированная проводимость $(dI/dV)/(IV)$ контакта $\text{Pb}/\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$; сплошная линия — эксперимент; $T = 4.2\text{ K}$. Расчет в баллистическом приближении по формулам (4)–(8) (треугольники) дает следующие значения параметров теории: $\Delta = 1.3\text{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

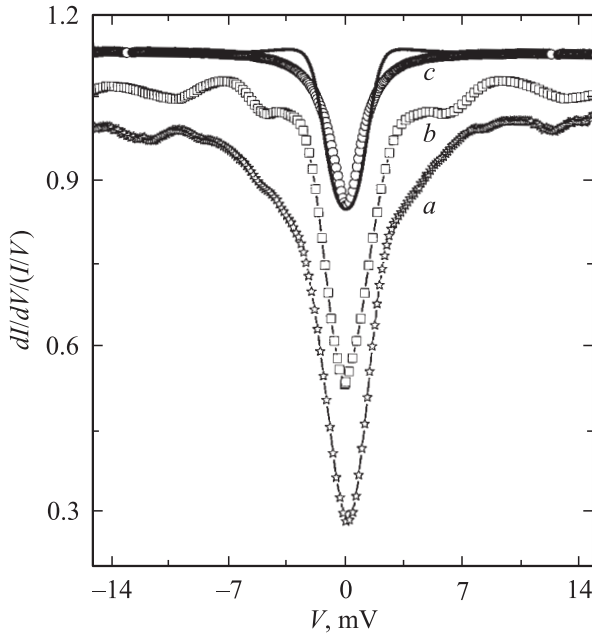


Рис. 5. Нормированная проводимость $(dI/dV)/(I/V)$ контактов (a) $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3/\text{MgB}_2$, (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pb}$ и (c) контакта $\text{Pb}/\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ -пленка (для наглядности кривые смещены вдоль 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 ρ — удельное сопротивление кристалла. В металлах длину свободного пробега l можно восстановить из известной формулы для проводимости σ

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

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]: $v_F^\dagger = 7.4 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ и $N^\dagger(E_F) = 0.58 \text{ eV}^{-1}$ (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 $N^\dagger(E_F)$, 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 $N^\dagger(E_F)$ подавлена по сравнению с зонным значением. Учитывая это обстоятельство, в оценках примем эффективным значением $N^\dagger(E_F)_{\text{эф}} \approx N^\dagger(E_F)/3$. 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 δ -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 Δ_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/MgB₂ 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 ξ_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 δ -образного барьера, который лежит в основе баллистического приближения работ [10,11]. Неучет этого обстоятельства может привести к завышению эффективного параметра Z на величину ≤ 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 ψ — 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 α 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)MnO₃, 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 δZ^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 μ -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 (~ 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 спине.

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. Кашчельсон. 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).