

Особенности переноса заряда вблизи температуры Нееля в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$

О. Е. Парфенов¹⁾, А. А. Никонов, С. Н. Барило⁺

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

⁺ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 8 октября 2002 г.

Проведено исследование электросопротивления и термоэдс в плоскости “ ab ” и статической магнитной восприимчивости в окрестности антиферромагнитного перехода кристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, слаболегированных кислородом $0.001 < x < 0.007$. Обнаружено аномальное поведение электросопротивления и термоэдс вблизи температуры Нееля, которое свидетельствует о сильном влиянии на транспорт установления дальнего антиферромагнитного порядка. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что с допированием происходит формирование зоны проводимости путем перекрытия волновых функций глубоких примесных состояний, сильно перенормированных за счет корреляционных и поляронных эффектов.

PACS: 74.25.Fy, 74.72.Dn, 75.5.Pp

Универсальной чертой купратных ВТСП является наличие антиферромагнитного упорядочения спинов меди в диэлектрической фазе и спиновых флуктуаций в металлической фазе, и для понимания природы сверхпроводящего состояния важно знать, насколько сильно взаимодействие носителей заряда с подсистемой спинов меди. Однако до сих пор нет прямых экспериментальных данных о взаимодействии носителей заряда в плоскости CuO_2 со спинами меди. Так, ранее [1] отклонение от линейного закона в температурной зависимости электросопротивления в плоскости “ ab ” – $\rho_{ab}(T)$ в металлической фазе ВТСП рассматривалось как проявление спинового рассеяния заряда при открытии псевдощели в спектре магнитных возбуждений. Сейчас ясно [2], что псевдощелевые эффекты затрагивают в первую очередь электронный спектр, и в “ $x-T$ ” области существования псевдощели разделить зарядовые и спиновые степени свободы не так просто, из-за перенормировки начальных состояний вследствие большой концентрации дырок в CuO_2 .

Очевидно, что влияние магнитной подсистемы на транспортные свойства наиболее сильно проявляется в окрестности температуры Нееля (T_N), где в спиновой решетке происходят наибольшие изменения. Удивительно, что несмотря на многочисленные измерения электросопротивления вдоль плоскостей CuO_2 в различных монокристаллах ВТСП – $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ [3], $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ [4], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [5], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{ErCu}_2\text{O}_8$ [6], в необходимых областях температур и concentra-

ций каких-либо аномалий в $\rho_{ab}(T)$ вблизи T_N не обнаружено. Здесь возникает важный вопрос: отсутствие проявлений спинового упорядочения в электросопротивлении является признаком слабого взаимодействия носителей заряда с медными спинами (в частности, носители заряда могут иметь нулевой спин или проводимость осуществляется вне плоскостей CuO_2) или это какие-то просчеты эксперимента.

Данная работа посвящена решению этого вопроса: в монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ вблизи T_N проведены измерения температурных зависимостей $\rho_{ab}(T)$. Известно [7], что для большинства антиферромагнитных полупроводников вблизи T_N $\rho(T)$ испытывает только слабый излом вследствие изменения энергии активации проводимости. Поэтому нами проведены измерения $\rho_{ab}(T)$ достаточно точные для извлечения из них локальной энергии активации проводимости $E_{ab}(T) = d\ln(\rho_{ab}(T))/dT$. Совместно с электросопротивлением в плоскости “ ab ” измерялась термоэдс- $\alpha_{ab}(T)$, необходимая для разделения вкладов в $\rho_{ab}(T)$ от изменений электронного спектра и механизма рассеяния. Выбор для наших исследований системы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ связан не только с тем, что это наиболее простая система среди ВТСП купратов [3], но и с тем, что в этой системе определение T_N возможно сравнительно легко по максимуму магнитной восприимчивости [8], благодаря присутствующему в этой системе скрытому слабому ферромагнетизму.

Для измерений транспортных свойств чрезвычайно важно качество образцов, так как наличие неконтролируемой примеси, дефектов или неравномерное распределение легирующего элемента может шунти-

¹⁾ e-mail: parfenov@issph.kiae.ru

ровать искомый эффект. Нами использовались высококачественные монокристаллы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, выращенные в квазиравновесных условиях методом из раствора в расплаве [9]. Ориентацию образцов и контроль содержания кислорода проводили методами монокристаллической дифрактометрии [8]. В данной работе приведены результаты, полученные на образцах, вырезанных из одного монокристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$. Отметим, что у образцов с $x < 0.001$ при комнатной температуре удельное сопротивление превосходило значение 10 мОм·см, что, с одной стороны, ограничивает измерения транспортных свойств в области малых концентраций легирования, а с другой, подчеркивает высокое качество используемых кристаллов. Измерения транспортных свойств проводились стандартными контактными методами на постоянном токе [10], омические контакты получали вжиганием серебряной пасты в образцы с характерными размерами $3 \times 1 \times 0.5$ мм.

Допирование кислородом происходило отжигом при его парциальных давлениях от $2 \cdot 10^{-5}$ до 1 атм и температурах < 950 К, чтобы избежать образования кислородных вакансий [11], которые необратимо портят кристалл. Была найдена следующая зависимость содержания кислорода в образцах от давления кислорода при отжиге: $x \cong 7 \cdot p^{1/6}$, где p – давление кислорода в атм. Как показано в [11], подобная зависимость для $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ свидетельствует о степени окисления сверхстехиометрического кислорода-2, то есть один атом внедренного кислорода рождает две дырки в плоскостях CuO_2 .

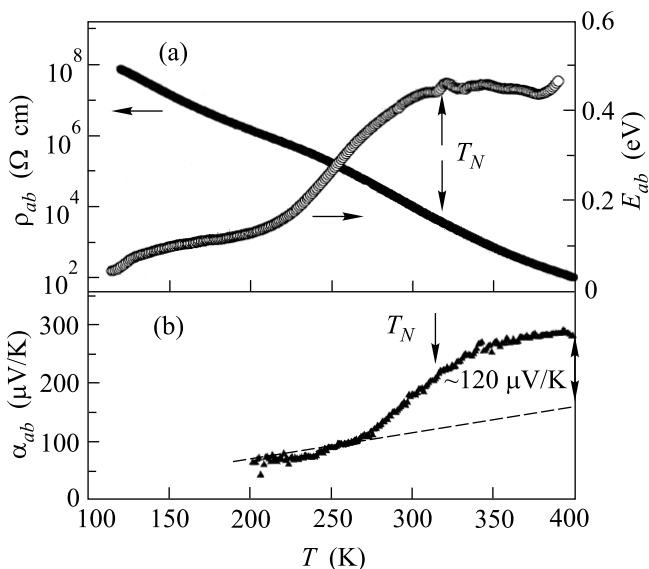


Рис.1. Электросопротивление $\rho_{ab}(T)$, энергия активации $E(T)$ (а) и термоэдс $\alpha_{ab}(T)$ (б) в плоскости “ ab ” для кристалла с $T_N = 318$ К и $x \approx 0.0011$

Как показали наши измерения, область существования антиферромагнитной фазы $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ по поведению транспортных свойств можно условно разделить по концентрации кислорода на три части: первая – “диэлектрическая” для $0 \leq x \leq 0.0015$ и $T_N > 310$ К, вторая – “полупроводниковая” для $0.0015 < x < 0.006$ и 240 К $< T_N < 310$ К, третья область – область “электронного распада” для $0.006 < x < 0.012$ и $T_N < 240$ К. В данной статье рассматриваются только “диэлектрическая” (рис.1) и “полупроводниковая” (рис.2, 3) области, так как в третьей области микроскопический распад происходит выше

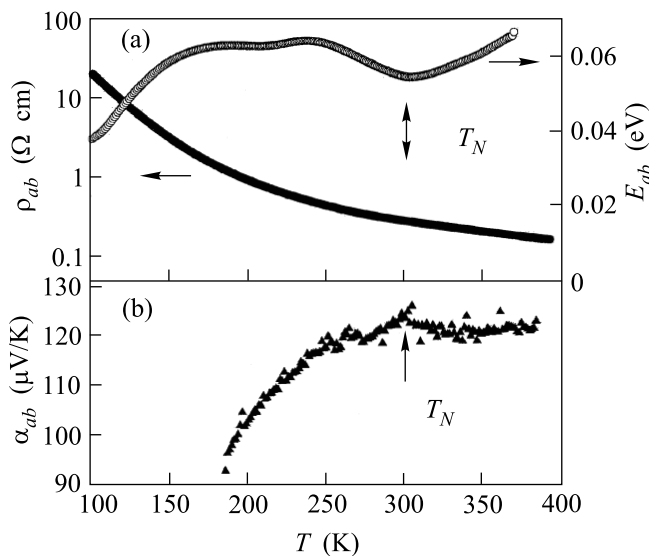


Рис.2. Электросопротивление $\rho_{ab}(T)$, энергия активации $E(T)$ (а) и термоэдс $\alpha_{ab}(T)$ (б) в плоскости “ ab ” для кристалла с $T_N = 300$ К и $x \approx 0.0015$

T_N и наблюдающиеся эффекты требуют отдельного рассмотрения. На рис.4 показаны зависимости ρ_{ab} , E_{ab} и α_{ab} от среднего расстояния между примесными центрами в плоскости “ ab ” $D(x) \approx 3.8/(2 \cdot x)^{1/2}$ Å при $T = 370$ К.

Характеризуя поведение транспортных свойств $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ в “диэлектрической” области, отметим следующее. При температурах выше T_N наблюдаются (рис.1а, 4а) примерно постоянное высокое значение энергии активации $E_{ab} \approx 0.5$ эВ и экспоненциальная зависимость от расстояния между примесными центрами (рис.4а), то есть мы можем записать:

$$\rho_{ab}(x, T) \sim \exp(A \cdot D(x) + E_{ab}/kT), \quad (1)$$

где A – некоторая постоянная. Учитывая большую энергию активации и “металлический” ход термоэдс (рис.1б), можно сказать, что такое поведение электросопротивления характерно для неадиабатических прыжков поляронов малого радиуса между ближайшими соседями при высоких температурах [12]. В

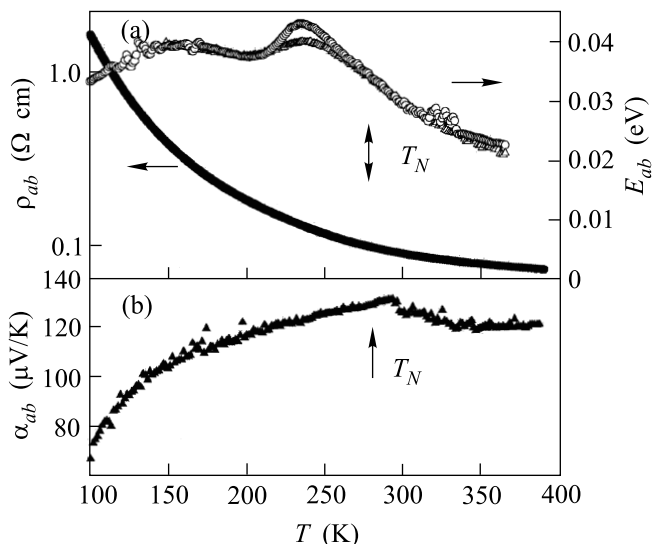


Рис.3. Электросопротивление $\rho_{ab}(T)$, энергия активации $E(T)$ (a) и термоэдс $\alpha_{ab}(T)$ (b) в плоскости “ab” для кристалла с $T_N = 275$ К и $x \approx 0.0025$. Вблизи 240 К для $E(T)$ виден “пик” с гистерезисом, обусловленный явлениями “электронного распада”. В данном масштабе гистерезис на кривой $\rho_{ab}(T)$ не виден

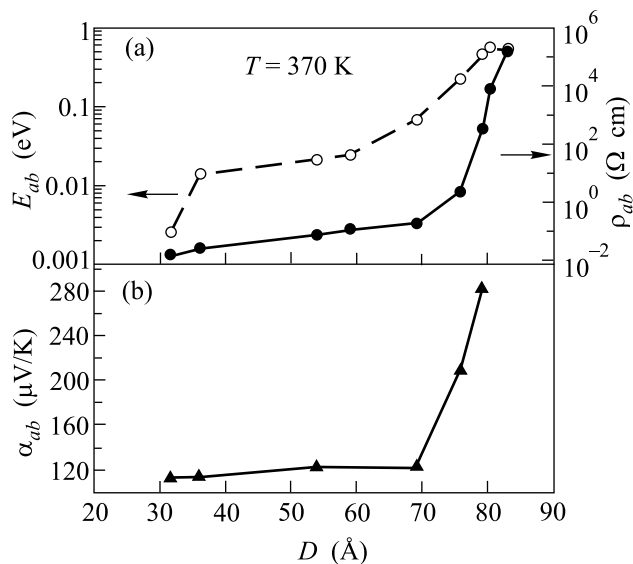


Рис.4. Электросопротивление ρ_{ab} , энергия активации электросопротивления E (a) и термоэдс α_{ab} (b) при $T = 370$ К в зависимости от среднего расстояния $D(x)$ между примесными центрами в плоскости “ab”

этом случае $A = 2/a$, где a – характерный размер локализации носителя заряда. Действительно, по соотношению (1) из полученных данных (рис.4а) мы можем оценить радиус локализации носителя и получить $a \sim 1 \text{ \AA}$. Здесь под термином полярон следует

понимать дырку, связанную на акцепторе (сверхстехиометрическом кислороде), о чем говорит экспоненциальная зависимость электросопротивления от $D(x)$ (рис.4а). В то же время, согласно [12], $E \approx W_p/2$, где W_p – энергия поляризации, которую можно оценить, как

$$W_p = \frac{e^2}{2\epsilon_p a}, \quad (2)$$

где $1/\epsilon_p = 1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0$ – разность обратных величин оптической и статической диэлектрических проницаемостей, e – элементарный заряд. При $x \approx 0$, согласно [3], $1/\epsilon_p \approx 1/6$. При малых x для наших образцов W_p достигает ≈ 1 эВ, что согласуется, в соответствии с (2), с малостью радиуса локализации заряда.

При температуре Нееля мы наблюдаем излом в температурном ходе электросопротивления, чему соответствует сильное падение энергии активации $E_{ab}(T)$ в антиферромагнитной фазе (рис.1а). Вероятно, это указывает на то, что упорядочение медных спинов приводит, согласно (2), к увеличению радиуса локализованных состояний в несколько раз.

Поведение термоэдс в “диэлектрической” области характеризуется тем, что при $T < 250$ К и $T > 350$ К $\alpha_{ab}(T)$ изменяется линейно с температурой, вблизи T_N происходит уменьшение термоэдс примерно на 120 мкВ/К (рис.1б). Объяснение такому поведению мы можем найти в рамках теории прыжкового транспорта поляронов [12] с учетом взаимодействия носителей заряда с магнитной решеткой. Для поляронного транспорта вкладом от кинетической энергии полярона в термоэдс пренебрегают, и тогда термоэдс можно записать в термодинамическом приближении [10] как изменение энтропии, обусловленное различными факторами при переносе заряда –:

$$e\alpha_{ab}(T) = \Delta S_c + \Delta S_s + \Delta S_o, \quad (3)$$

где ΔS_c , ΔS_s и ΔS_o – изменение конфигурационной, спиновой и орбитальной энтропий, соответственно. С включением спин-спиновой и спин-орбитального взаимодействий, при трехмерном упорядочении спинов Cu^{2+} ниже T_N происходит исчезновение спиновой и орбитальных вкладов $\Delta S_s/e = \Delta S_o/e = k/e \cdot \ln 2 \approx 60$ мкВ/К [13], что наблюдается нами не только в “диэлектрической” (рис.1б), но и в “полупроводниковой” (рис.2б и 3б) областях. Вклад в $\alpha_{ab}(T)$ от ΔS_c изменяется с температурой примерно линейно в режиме прыжкового транспорта между ближайшими примесными узлами [12, 14] для широкого, по сравнению с температурой измерений, распределения по энергии акцепторных уровней.

При увеличении концентрации сверхстехиометрического кислорода зависимость электросопротивления и термоэдс как от температуры (рис.2 и 3), так и от концентрации кислорода (рис.4) становится сла-

бой. Изломы в зависимости термоэдс, электросопротивления и его энергии активации от $D(x)$ (рис.4) мы трактуем как проявление электронного перехода от “диэлектрической” фазы к “полупроводниковой”.

В “полупроводниковой” области выше T_N термоэдс не зависит от температуры и концентрации кислорода и равна ≈ 120 мкВ/К (рис.2–4), то есть $\alpha_{ab}(T)$ определяется вкладами ΔS_s и ΔS_o . Это говорит о том, что выше T_N спины носителей заряда остаются свободными, несмотря на сильные антиферромагнитные флуктуации. Отсутствие активационного вклада в $\alpha_{ab}(T)$ позволяет нам сказать, характеризуя кинетические свойства “полупроводниковой” области, что транспорт осуществляется вблизи уровня Ферми и энергия активации электросопротивления чисто кинетическая, и определяется, в основном, поляронным сдвигом W_p . То есть мы имеем здесь прыжковую проводимость поляронов, как и в “диэлектрической” области, только поляронов не многого, а большого радиуса. Действительно, для образца с $T_N = 300$ К имеем $W_p \approx 2E_{ab} \approx 0.1$ эВ и, согласно (2), $a \approx 7$ Å, то есть область локализации дырки больше постоянной решетки.

Как мы считаем, транспорт носителей заряда в “полупроводниковой” области идет по примесной зоне, но не по свободным, как в “диэлектрической” области, а по занятым примесным состояниям. С точки зрения теории, такой вариант вполне реален. С учетом сильного поляронного эффекта кулоновская энергия отталкивания двух носителей на одном центре может сильно понизиться [15], так что верхняя и нижняя зоны Хаббарда перекрываются, но при слабом легировании, когда резонансное уширение меньше “классического”, примесные состояния локализованы и наблюдается прыжковая проводимость. В модели Хаббарда для примесных состояний плотность состояний $N(E)$ вблизи уровня Ферми E_F примерно симметрична относительно его положения, и тогда находит объяснение тот факт, что в “полупроводниковой” области вклад в термоэдс от конфигурационной энтропии в измерениях не проявляется. Так, согласно [12, 14], $\Delta S_c \sim d \ln N(E)/dE|_{E_F} \approx 0$ и в (3) остается слагаемое $\Delta S_s + \Delta S_o$.

Аномалия электросопротивления вблизи T_N имеет существенно иной вид (рис.2а), чем в “диэлектрической” области, и исчезает с легированием при приближении к границе области “электронного распада” (рис.3а). Изменения вида зависимости $E(T)$ обусловлены, по-видимому, изменением режима транспорта: от неадиабатических прыжков связанных поляронов малого радиуса по свободным акцепторным состояниям к прыжкам поляронов большого радиуса по занятым состояниям примесной зоны. Таким образом,

как показывают наши измерения, особенности электросопротивления вблизи T_N определяются поляронным эффектом.

Наши измерения электросопротивления для кристаллов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ с $T_N \leq 310$ К в общих чертах коррелируют с данными в [3]. Однако вывод работы [3] о применимости к $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ модели мелких примесных состояний несовместим с нашими измерениями термоэдс и данными по электросопротивлению в “диэлектрической” области. Мы считаем, что наиболее реалистической моделью для объяснения транспортных свойств $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ является модель глубокой примеси [16, 17], в соответствии с которой образование зоны проводимости происходит глубоко внутри щели переноса заряда (≈ 2 эВ) путем перекрытия волновых функций примесных состояний, сильно перенормированных за счет корреляционных и поляронных эффектов.

Авторы благодарны А. А. Захарову и А. А. Чернышову за внимание к данной работе и полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Госконтракта (грант # 107-1(00)-II) по теме “микрорасслоение”. Работа в Минске частично поддержана ИНТАС (грант # 96-0410).

1. T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **70**, 3995 (1993).
2. J. Orenstein and A. J. Millis, Science **288**, 468 (2000).
3. M. A. Kastner, R. J. Birgenau, G. Shirane, and Y. Endoh, Rev. Mod. Phys. **70**, 897 (1998).
4. Y. Ando, A. N. Lavrov, S. Komiya et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 17001 (2001).
5. A. N. Lavrov, Y. Ando, K. Segawa, and J. Takeya, Phys. Rev. Lett. **83**, 1419 (1999).
6. T. Kitajima, T. Takayanagi, T. Takemura, and I. Terasakii, J. Phys.: Cond. Matt. **11**, 3169 (1999).
7. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
8. А. А. Никонов, О. Е. Парфенов, Письма в ЖЭТФ **72**, 797 (2000).
9. С. Н. Барило, Д. И. Жигунов, С. В. Ширяев и др., Поверхность №3, 20 (2002).
10. А. Ф. Иоффе, *Физика полупроводников*, Л.: АН СССР, 1957.
11. F. Cordero and R. Cantelli, Physica **C312**, 213 (1999).
12. I. G. Austin and N. F. Mott, Adv. Phys. **18**, 41 (1969).
13. J. R. Cooper, B. Alavi, L. W. Zhou et al., Phys. Rev. **B37**, 8794 (1987).
14. T. E. Whall, J. Phys. **C14**, L887 (1981).
15. С. Д. Барановский, В. Г. Карпов, ФТП **21**, 3 (1987).
16. А. О. Гоголин, А. С. Иоселевич, ЖЭТФ **98**, 681 (1990).
17. K. M. Rabe and R. N. Bhatt, J. Appl. Phys. **69**, 4506 (1991).