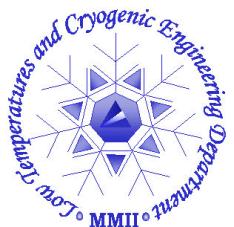


*XI Конференция молодых ученых  
«Проблемы физики твердого тела и высоких давлений»,  
10-19 сентября 2010 г., пансионат «Буревестник», г.Сочи*

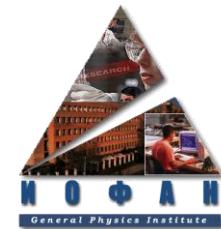
# **Переход металл-диэлектрик и колossalное магнитосопротивление в $\text{Eu}(\text{Ca})\text{B}_6$**

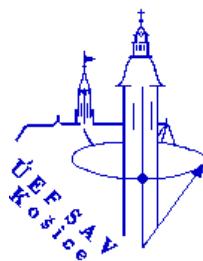
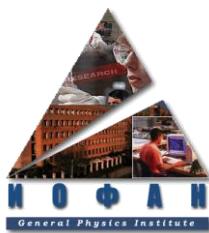
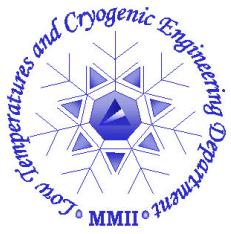


**В.В.Глушков**

отдел низких температур и криогенной техники

**Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН**





**Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН**  
А.В.Богач, С.В.Демишев, В.Ю.Иванов,  
Н.А.Самарин, А.В.Семено, Н.Е.Случанко

**Московский физико-технический институт**  
М.А.Анисимов, П.Н.Лапа,  
Е.А.Быков, А.В.Шубин, К.В.Гоньков

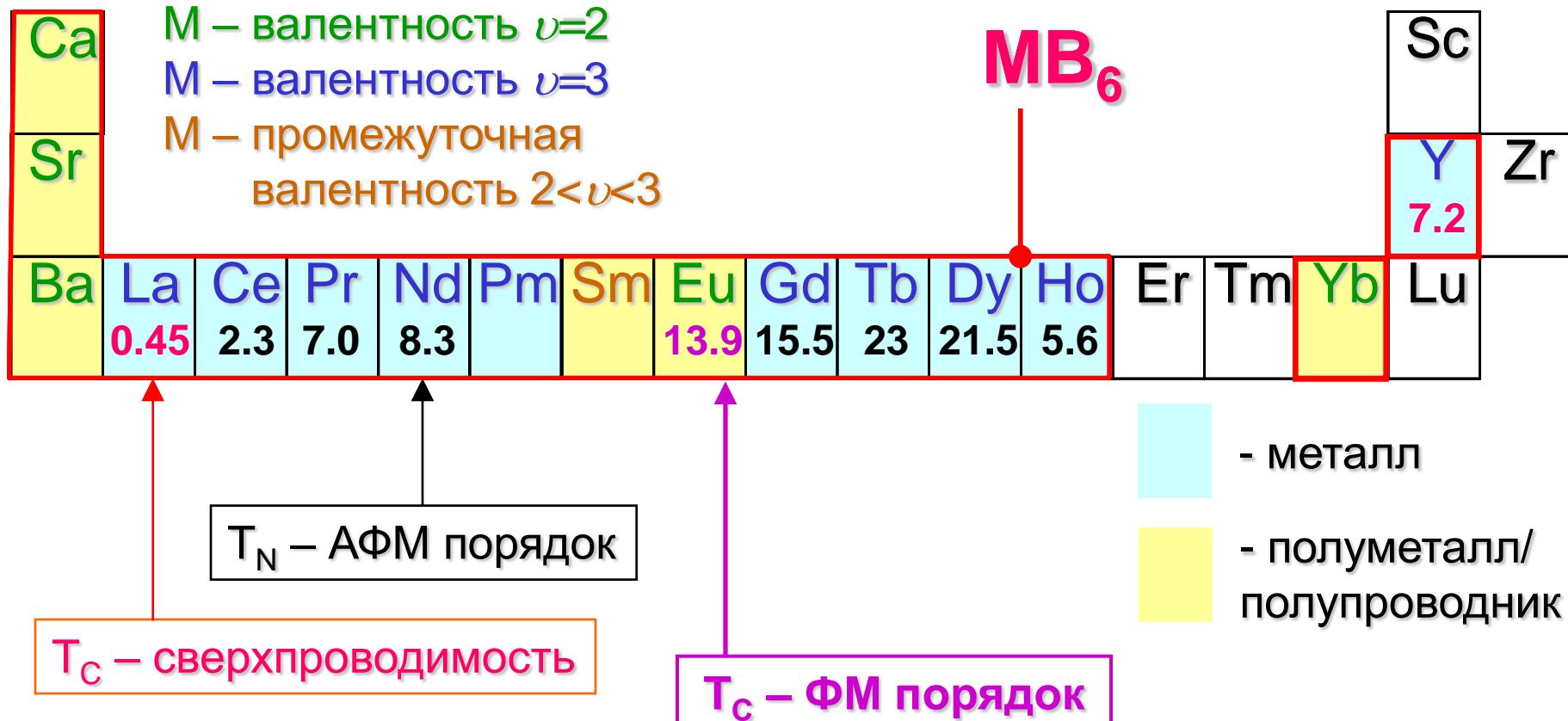
**Московский инженерно-физический институт**  
А.В.Кузнецов, И.И.Санников, О.А.Чуркин

**Институт проблем материаловедения  
им. И.Францевича НАН Украины**  
А.В.Духненко, А.В.Левченко, В.Б.Филиппов,  
Н.Ю.Шицевалова

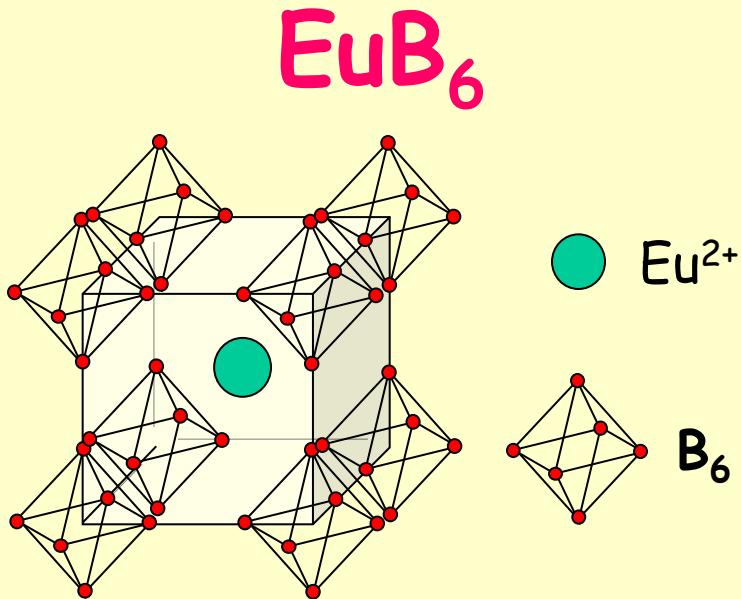
**Institute of Experimental Physics,  
Slovak Academy of Sciences**  
M. Batkova, I. Batko, K. Flachbart

- Гексабориды редкоземельных и щелочноземельных металлов
- Гексаборид европия  $EuB_6$ 
  - Структура и физические свойства  $EuB_6$
  - Экспериментальные методики
  - Зарядовый транспорт и магнетизм в  $EuB_6$
  - Тяжелые фермионы в  $EuB_6$
  - Магнитный резонанс в  $EuB_6$
- Твердые растворы  $Eu(Ca)B_6$ 
  - Переход металл-диэлектрик в  $Eu(Ca)B_6$
  - Колossalное магнитосопротивление и коэффициент термоэдс в ряду  $Eu(Ca)B_6$
  - Параметры носителей заряда в  $Eu_{0,74}Ca_{0,26}B_6$
- Выводы

$MB_6$  - соединения на основе каркасных структур из кластеров бора  $B_6$



# Структура и физические свойства $\text{EuB}_6$

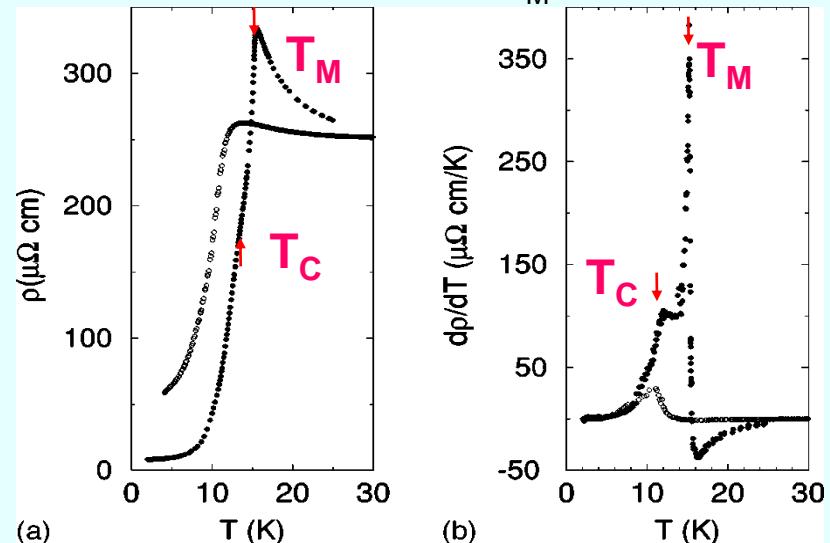


- ◆ **кубическая структура**  
 $\text{CaB}_6$ ,  $Pm3m$ ,  $a=4.185\text{\AA}$
- ◆ **полуметалл**  
 небольшое перекрытие зон  
 в точке X зоны Бриллюэна
- ◆ **ферромагнитное  
 упорядочение**  $\text{Eu}^{2+}$  ( ${}^8\text{S}_{7/2}$ )



S.Süllow et al., PRB, **62** (2000) 11626

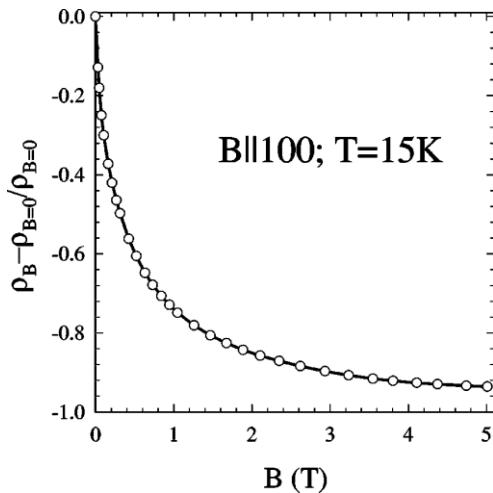
- Два фазовых перехода:
- ФМ упорядочение при  $T < T_C = 12.6$  К
- «металлизация» ниже  $T_M = 15.5$  К



J.M.Tarascon et al., SSC, **37** (1981) 133

- коллинеарный ферромагнетизм  
 $M(T \rightarrow 0\text{K}) = (7.3 \ 0.5)\mu_B$
- W.Henggeler et al., SSC, **108** (1998) 929
  - ФМ состояние при  $T < T_C$  формируется без искажения решётки  
 $M(T \rightarrow 0\text{K}) = 7.05\mu_B$

# Структура и физические свойства $EuB_6$



S.Süllow et al., PRB, **62** (1998) 5860

эффект колоссального  
магнитосопротивления при  $T \sim T_M$   
 $\Delta\rho/\rho|_{\max} > 90\%$

M.Brooks et al., PRB, **70**, 020401 (2004)

эксперименты по рассеянию  
поляризованных мюонов:

магнитное фазовое расслоение  
при  $T_C < T < T_m$

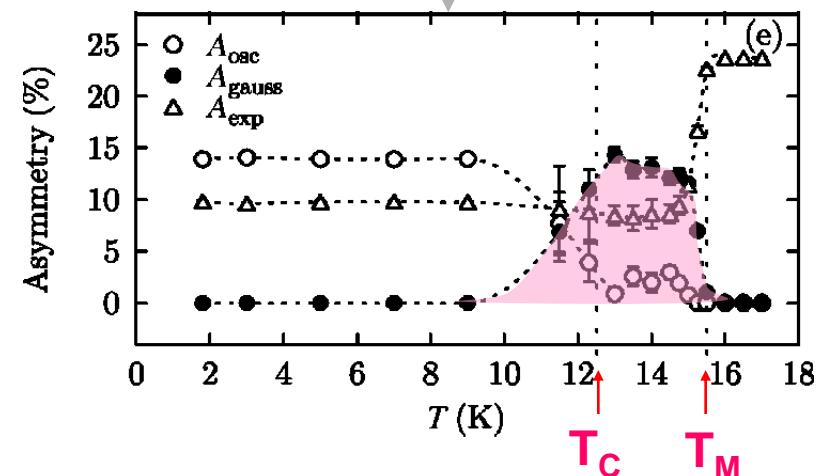
## ОДНАКО:

L.Degiorgi et al., PRB, **65**, 121102 (2002).

универсальное соотношение между  
намагниченностью и плазменной  
частотой  $M \sim (\omega_p)^2$  для ФМ и ПМ фаз

M.C.Aronson et al., PRB, **59** (2002) 4720.

исследования квантовых осцилляций  
(ШдГ и дГВА) **не выявили** изменения  
топологии и размеров поверхности  
Ферми при переходе в ФМ фазу



## ПРОБЛЕМЫ

- Природа магнитного упорядочения и эффекта КМС в  $\text{EuB}_6$
- Особенности зарядового транспорта в ПМ фазе ( $T > T_c$ )
- Параметры состояния с магнитным фазовым расслоением ( $T_c < T < T_m$ )

### **ОБРАЗЦЫ:**

- монокристаллы высокого качества  $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ )  
(вертикальное бестигельное индукционное зонное плавление  
с переплавом в атмосфере инертного газа, ИПМ НАНУ)

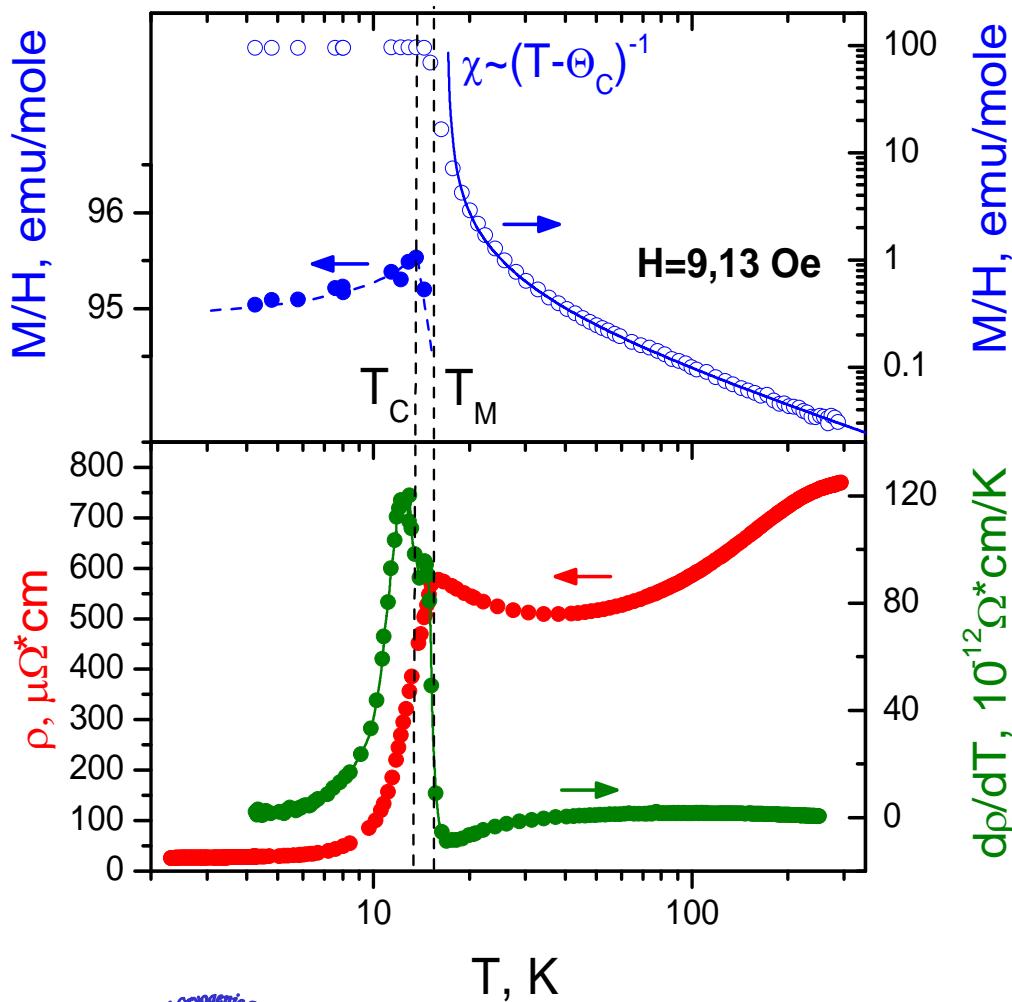
### **• ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА:**

- магнитосопротивление ( $H < 80$  кЭ,  $1.8\text{K} < T < 300\text{K}$ )
- коэффициент Холла ( $H < 80$  кЭ,  $1.8\text{K} < T < 300\text{K}$ )
- коэффициент термоэдс ( $\Delta S \sim 50$  нВ/К,  $1.8\text{K} < T < 300\text{K}$ )

### **• МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА:**

- вибрационный магнитометр ( $H < 55$  кЭ,  $4.2\text{K} < T < 25\text{K}$ )
  - СКВИД магнитометр ( $H \sim 10$  Э,  $4.2\text{K} < T < 300\text{K}$ )
- СКВИД магнитометр MPMS-5 ( $H < 50$  кЭ,  $1.8\text{K} < T < 300\text{K}$ )
  - магнитная восприимчивость ( $H < 2$  кЭ,  $4.2\text{K} < T < 100\text{K}$ )
- высокочастотная (60-100 ГГц) ЭПР спектроскопия ( $H < 70$  кЭ,  $1.8\text{K} < T < 300\text{K}$ )





## НАМАГНИЧЕННОСТЬ

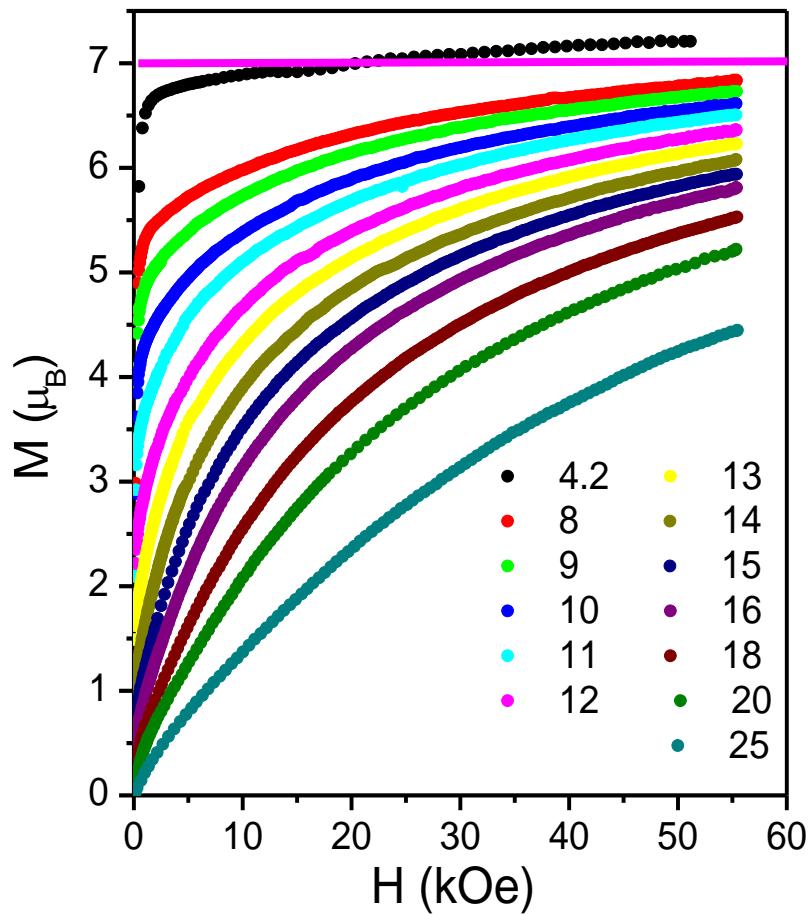
- зависимость Кюри-Вейсса  
 $\chi = M/H \sim (T - \Theta_C)^{-1}$ ,  
 $\Theta_C = 17.6 \text{ K}$  при  $T > 20 \text{ K}$
- магнитный момент  
 $\mu_{\text{eff}} = 8.05 \pm 0.1 \mu_B$   
 $(\mu_{\text{eff}}(\text{Eu}^{2+}) = 7.94 \mu_B)$
- максимум восприимчивости  
 $\chi_{\text{max}} \sim 96 \text{ см}^3/\text{моль}$  при  $T \sim 13.7 \text{ K}$

## СОПРОТИВЛЕНИЕ

- две особенности  $\rho(T)$ :
  - максимум при  $T_M = 15.8 \text{ K}$
  - излом при  $T \sim 13.7 \text{ K}$
- $\rho(300 \text{ K}) \sim 800 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  и  
 $\rho(300 \text{ K})/\rho(1.8 \text{ K}) \sim 30$  согласуются  
 с данными S. Süllow et al.,  
 PRB, 62 (1998) 5860



Высокое качество образцов !



Зонные  
расчеты  
 $\mu_{\text{eff}}=7.05\mu_B$

ФМ фаза  
 $\mu_{\text{eff}}(\text{Eu}^{2+})$   
7.4  $\mu_B$

Ион  
 $\text{Eu}^{2+}$   
 $\mu_{\text{eff}}=7\mu_B$

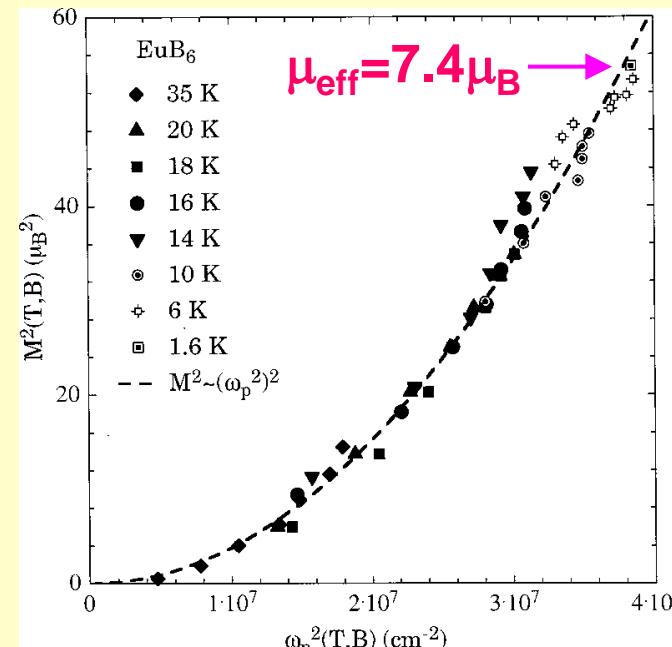


7  $\mu_B$

## НАМАГНИЧЕННОСТЬ

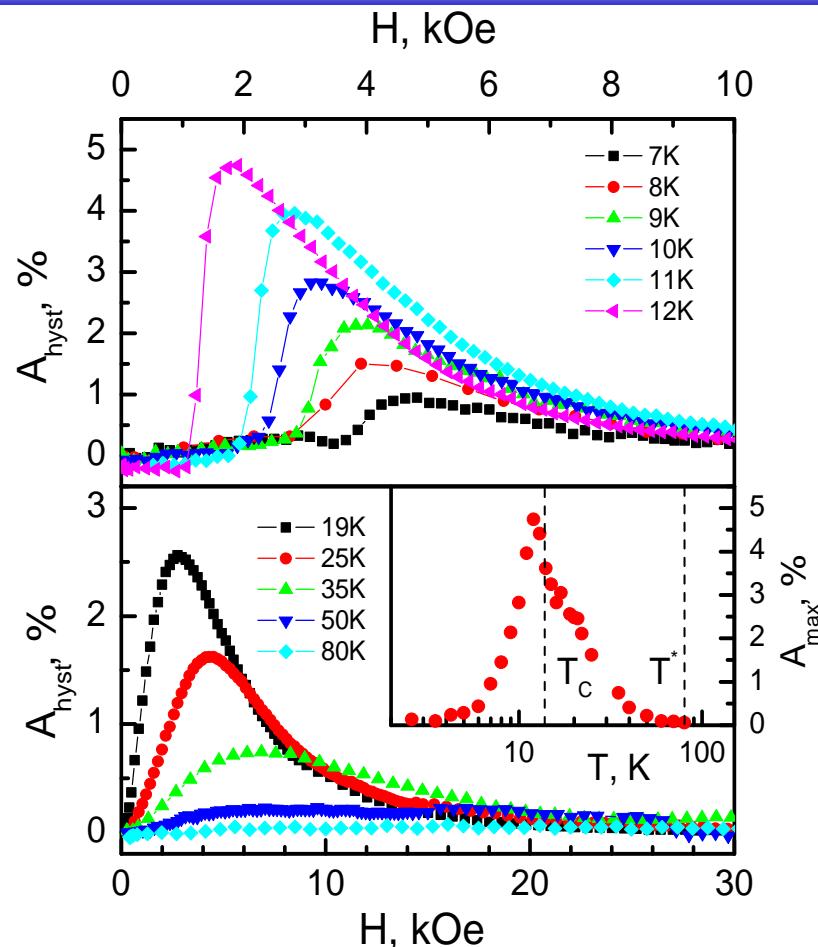
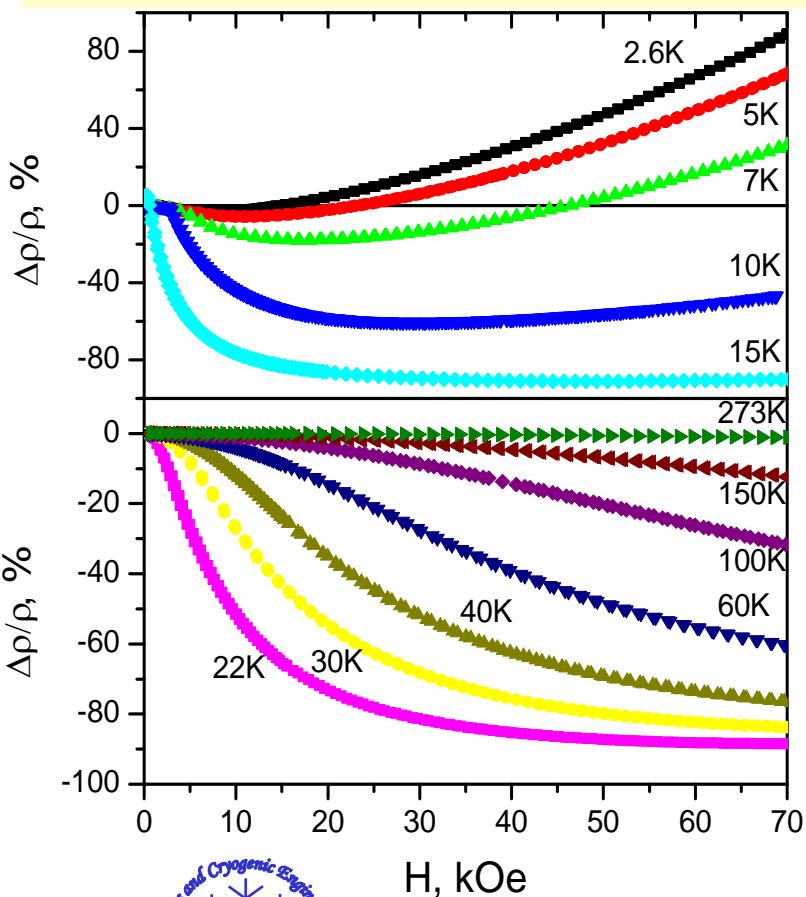
- гистерезис на полевых зависимостях  $M(H)$  отсутствует
- намагниченность изотропна
- анализ в координатах  $H/M=f(M^2)$ :  
 $T_C=13.9\text{K}$        $\mu_{\text{eff}}(T \rightarrow 0\text{K})=7.4\mu_B$

L.Degiorgi et al., PRB, 65, 121102 (2002)



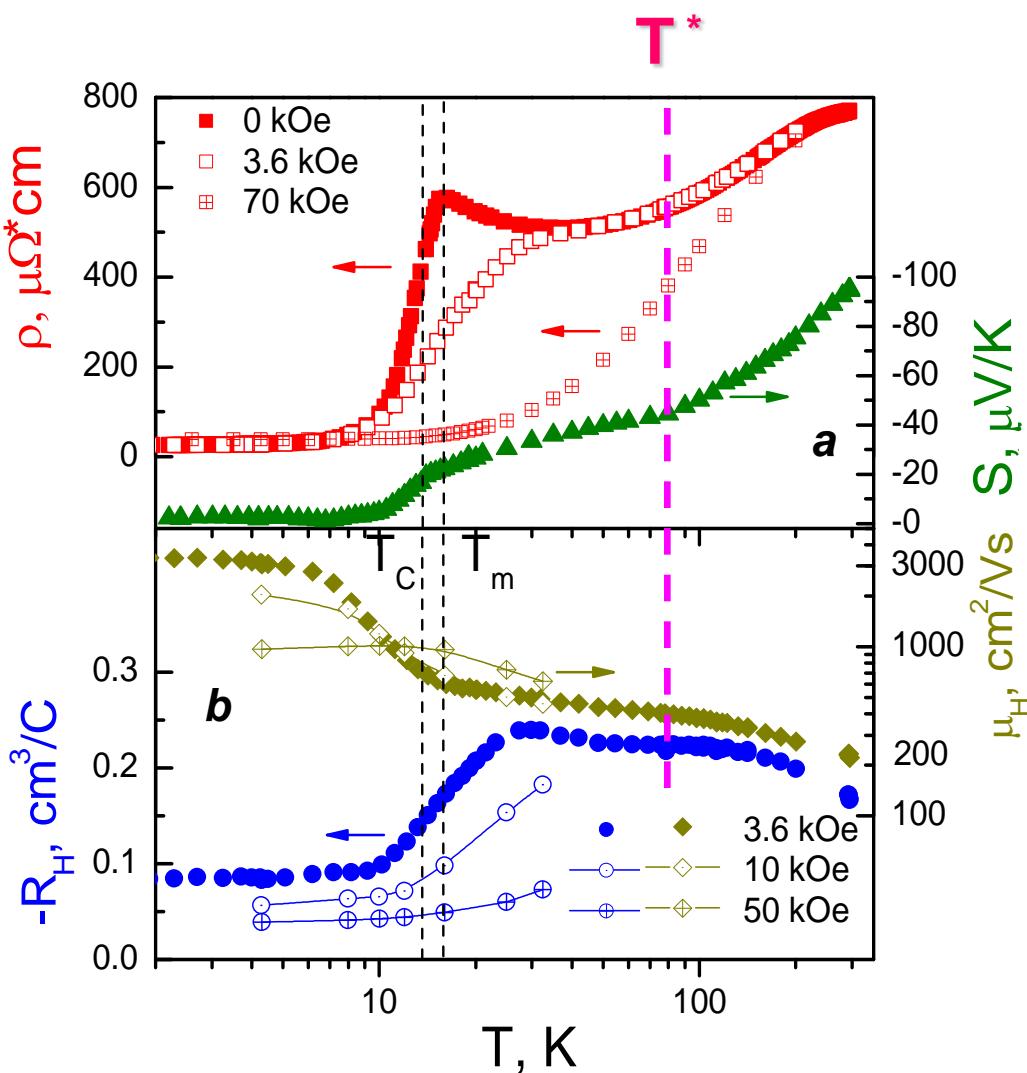
## МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

- переход от ОМС  $\Delta\rho(H)/\rho(0) < 0$  к режиму ПМС  $\Delta\rho(H)/\rho(0) > 0$  в сильном магнитном поле в ФМ фазе



- в области температур  $T < T^* \sim 80\text{K}$  обнаружен гистерезис магнитосопротивления  

$$A_{\text{hyst}} = (\Delta\rho(H^+)/\rho_0 - \Delta\rho(H^-)/\rho_0)$$

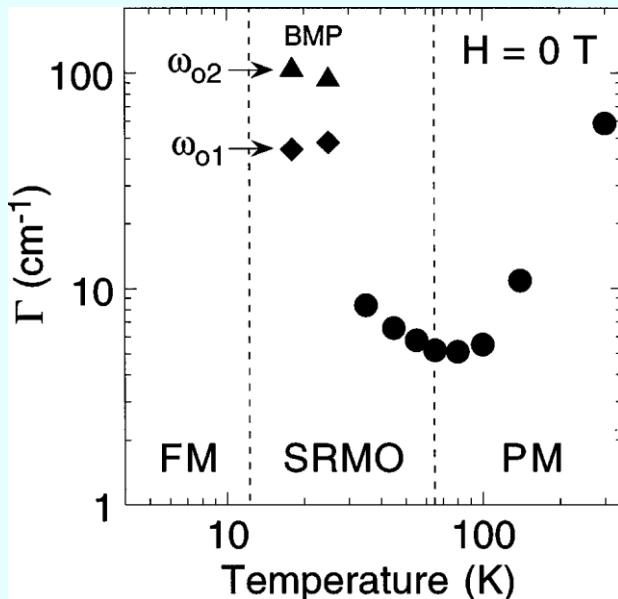


- заметный магниторезистивный эффект  $\Delta\rho$  в малом магнитном поле ( $H < 10$  кЭ) в широкой окрестности  $T_c$
- большой отрицательный коэффициент термоэдс  $S$  ( $\sim -k_B/e$ ) в интервале  $T > T_c$
- коэффициент Холла  $R_H$  не зависит от температуры в диапазоне  $25\text{K} < T < 100\text{K}$
- холловская подвижность  $\mu_H = R_H/\rho$  в магнитном поле падает при  $T < T_c$  и растет при  $T > T_c$

$$T_c < T < T^* \sim 80\text{K}$$

P.Nyhus et al., PRB, 56, 2717 (1997)

Переходу полуметалл-металл предшествует формирование **магнитных поляронов** в парамагнитной фазе  $\text{EuB}_6$  ниже 35К

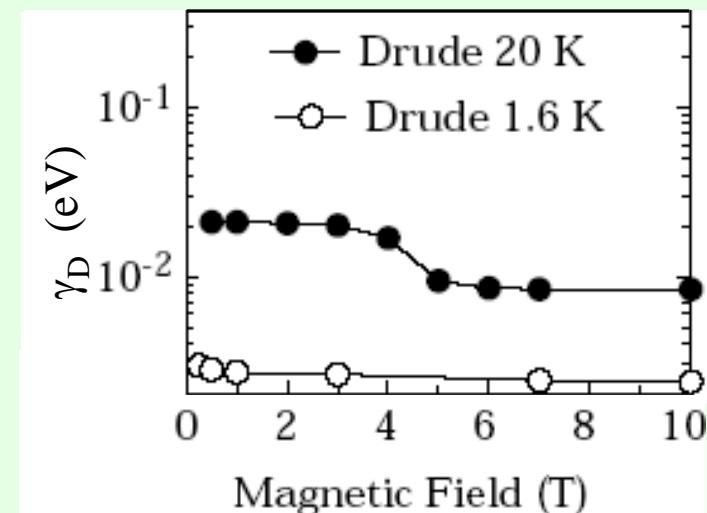


$\Gamma$  - частота рассеяния носителей заряда при  $T > 35\text{K}$



S.Broderick et al.,  
Eur. Phys. J. B 33 (2002) 47

Аномально большой в сильных магнитных полях и при низких температурах эффект Керра в  $\text{EuB}_6$  использован для разделения вкладов зонных и локализованных состояний



$\gamma_D$  – частота рассеяния зонных электронов

# Тяжелые фермионы в $EuB_6$

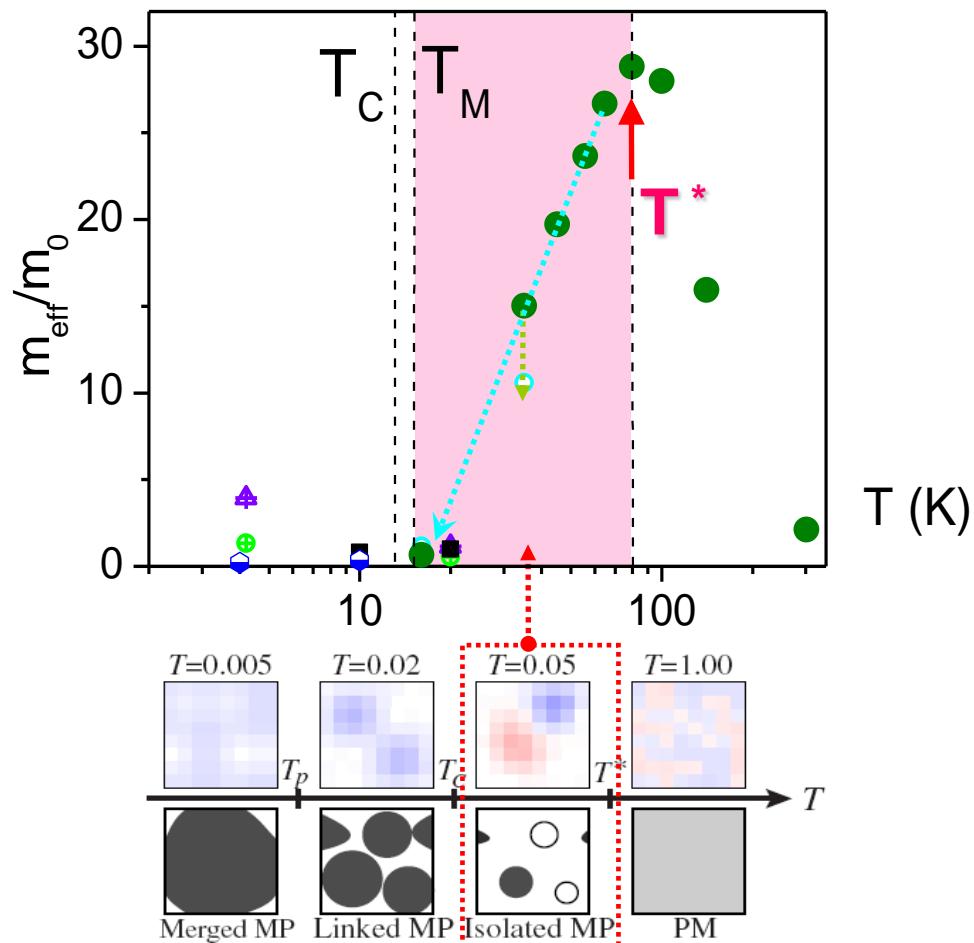
- концентрация носителей заряда при  $T=30K$   
 $n=(R_h e)^{-1} = 2.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$   
 $n/n_{Eu} = 1.9 \cdot 10^{-3}$
- время релаксации носителей заряда  
 $\tau = h/\Gamma \sim 4-6.5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$   
 $\Gamma$  - частота рассеяния носителей заряда при  $T > 35K$   
([PRB, 56, 2717 \(1997\)](#))  
и для  $T=1.6K$  и  $20K$   
([Eur. Phys. J. B 33 \(2002\) 47](#))
- эффективная масса носителей заряда  $m_{\text{eff}} = e\tau/\mu_h \sim 15-30m_0$   
уменьшается при переходе в ферромагнитную фазу  и в магнитном поле 

Магнитное расслоение фаз  
(магнитные поляроны)

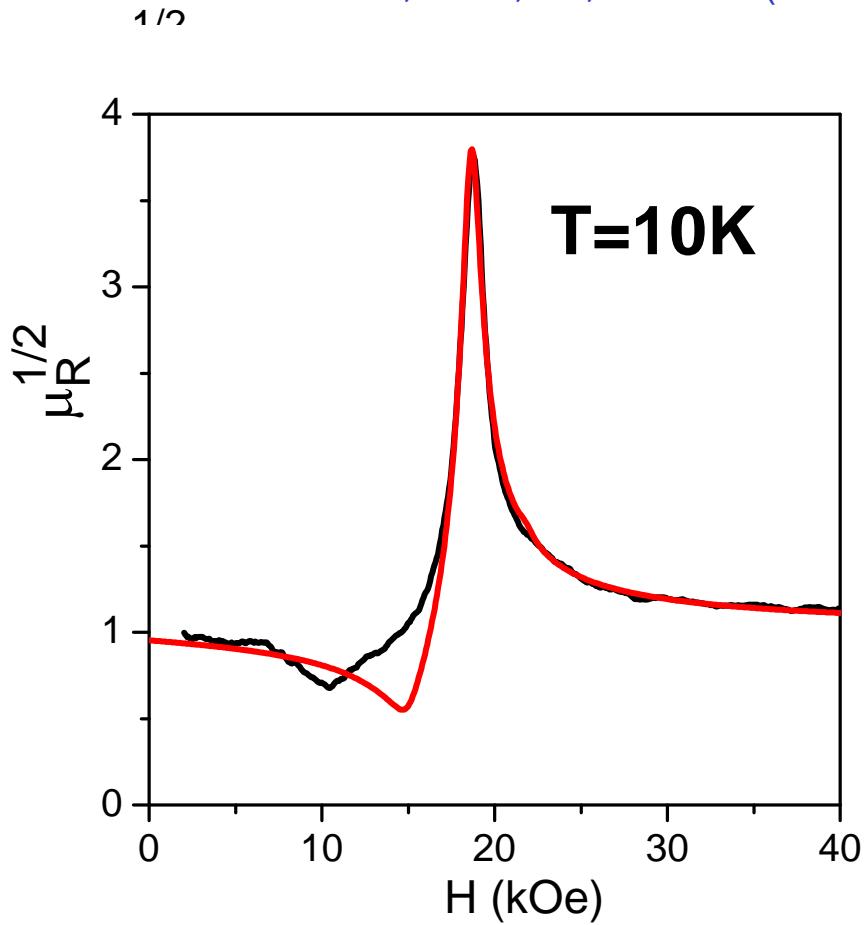
[U.Yu, B.I.Min, PRL 94 \(2005\) 117202;](#)  
[PRB 74 \(2006\) 094413](#)



- 3.5 kOe   ● 10 kOe   ● 65 kOe   ▲ 80 kOe
- S.Broderick et al., PRB 65 (2002) 121102
- ◆ M.Aronson et al., PRB 59 (1999) 4720



A.V.Semeno et al., PRB, 79, 014423 (2009)



Потери в резонаторе

$$1/Q = 1/Q_{\text{resonator}} + 1/Q_{\text{sample}}$$

$$1/Q_{\text{sample}} \sim \mu_R^{1/2} \rho^{1/2}$$

$$\mu_R = \mu - \mu_\alpha^2 / \mu,$$

$$\begin{vmatrix} \mu & i\mu_\alpha & 0 \\ -i\mu_\alpha & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

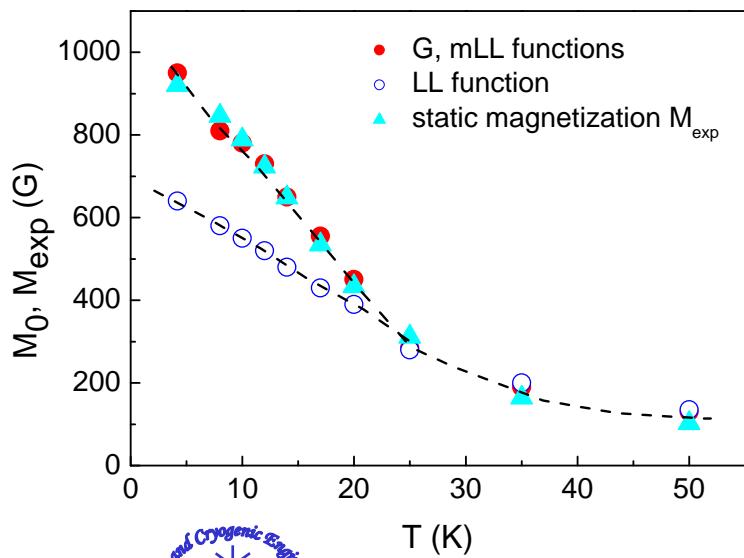
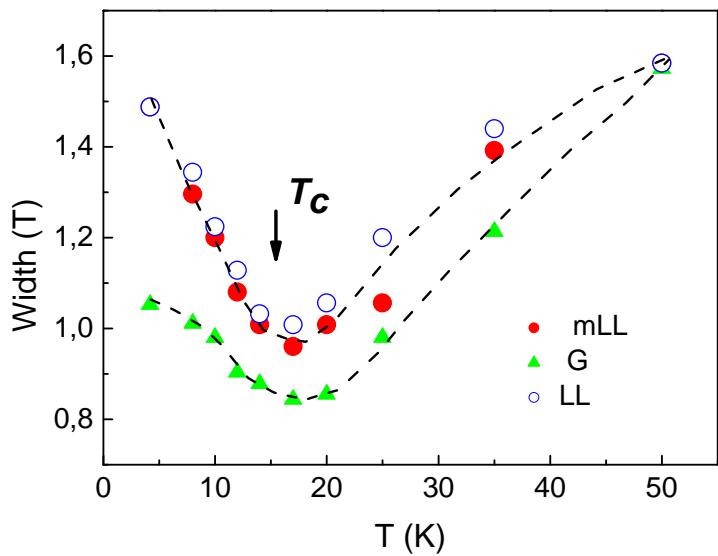
Ландау-Лифшиц (LL, mLL) (1935)  
 Блох-Бломберген (BB, mBB) (1946, 1950)  
 Гарстенс (G) (1955, 1956)

$$\mu = \mu_1 - i\mu_2 = 1 + 4\pi\chi_1 - 4\pi i\chi_2$$

$$= 1 + \frac{4\pi\gamma^2 M_0 H}{\gamma^2 H^2 + [i\omega + (1/T_2)]^2},$$

$$\mu_\alpha = \mu_{\alpha 1} - i\mu_{\alpha 2} = 4\pi\chi_{\alpha 1} - 4\pi i\chi_{\alpha 2}$$

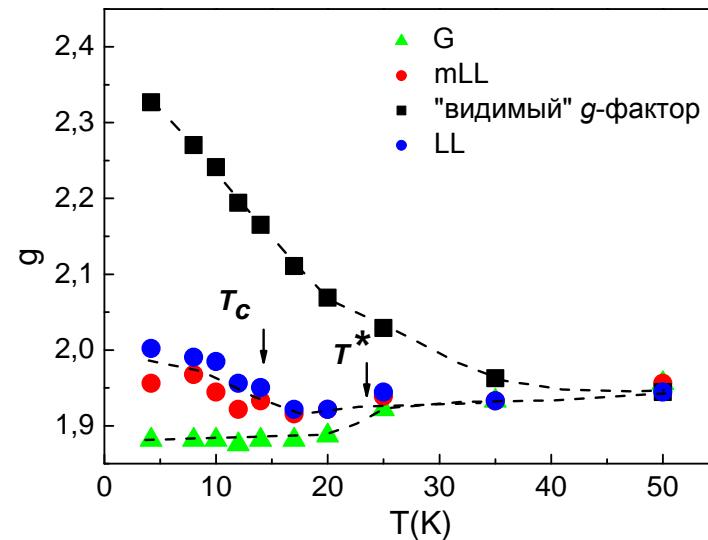
$$= 1 + \frac{4\pi\gamma M_0 [i\omega + (1/T_2)]}{\gamma^2 H^2 + [i\omega + (1/T_2)]^2}$$



A.V.Semeno et al., PRB, 79, 014423 (2009)

Уширение резонансной особенности  
при переходе в ФМ фазу при  $T < T_c$

g-фактор не изменяется

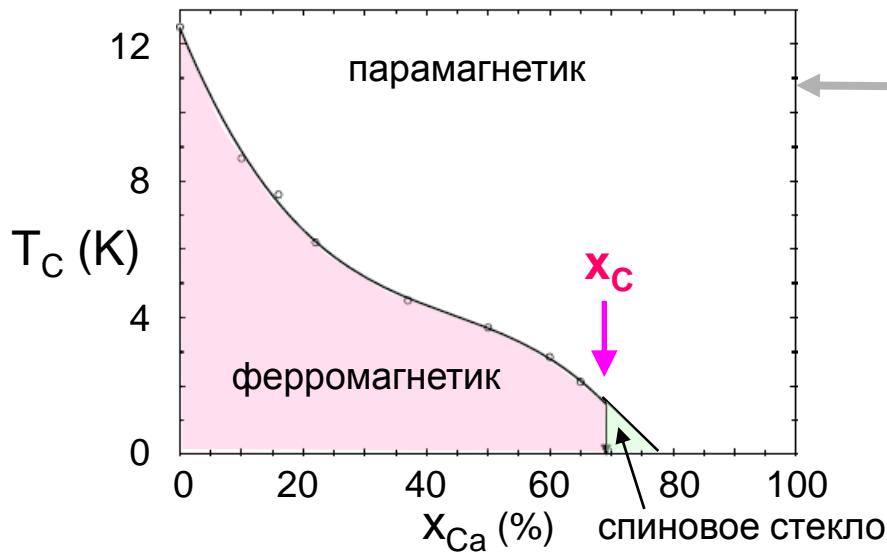


Осциллирующая намагниченность  $M_0$   
совпадает с  $M_{\text{exp}}$  ( $H=24$  кЭ) при  $T < 50$  К  
**нет фазового расслоения !?**

## $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$

изовалентные твердые растворы замещения

- 1) уменьшение доли магнитных центров  $\text{Eu}^{2+}$
- 2) изменение обменного взаимодействия при замещении в зоне проводимости 5d-состояний Eu на 3d-состояния Ca

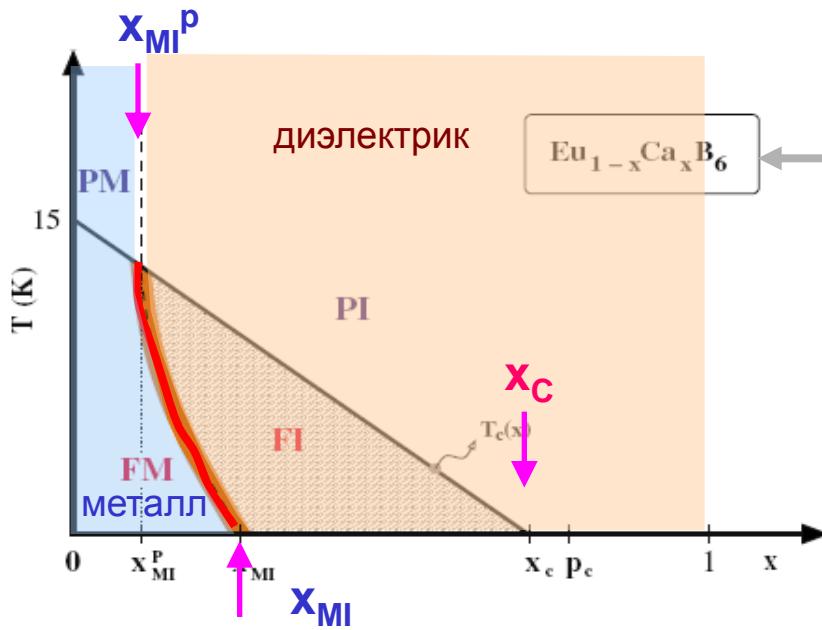


G.A.Wigger et al.,  
PRL 93 (2004) 147203

усиление эффекта КМС вблизи  
переколяционного предела при  
 $x \sim x_C = 0.73$

G.A.Wigger et al.,  
Eur. Phys. J. B 46 (2005) 231

в окрестности  $x_C = 0.73$  реализуется  
состояние типа «спинового стекла»  
с формированием магнитных  
кластеров с гигантским моментом  
 $\mu \sim 260 \mu_B$



V.M.Pereira et al.,  
PRL 93 (2004) 147202

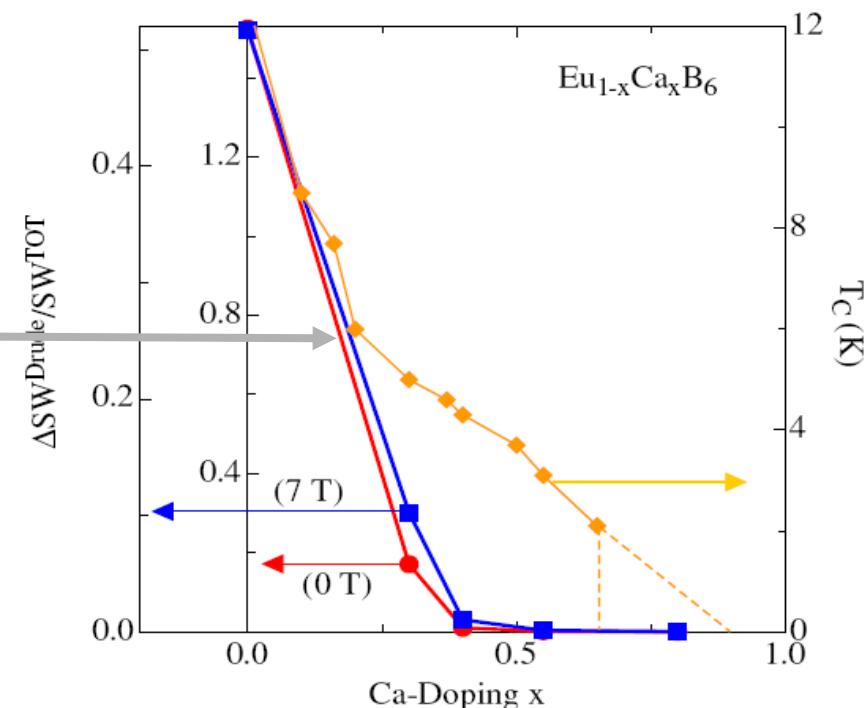
в рамках модели двойного обмена  
предсказан квантовый переход металл  
– диэлектрик в ФМ фазе  
при  $x_{MI} < x_C$

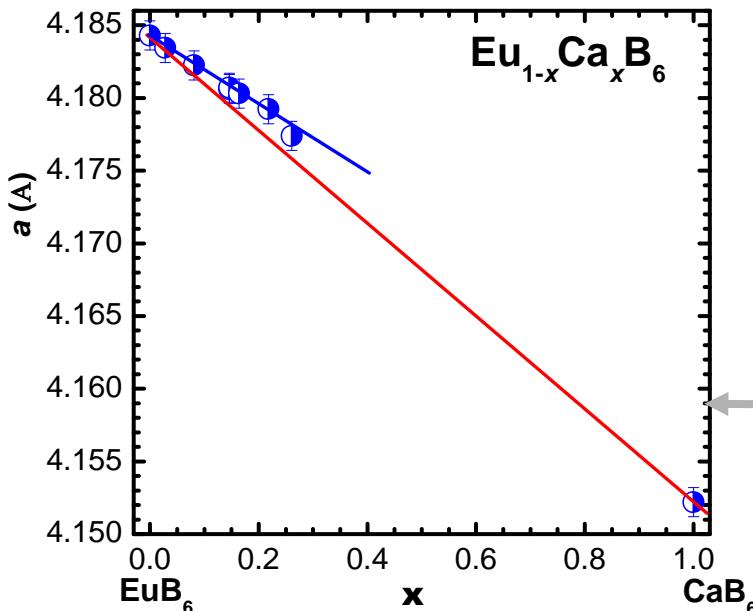
G.Gaimi et al., PRL, 96 (2006) 016403

при  $x_{MI} \sim 0.4$  подавление индуцируемо-  
го поляем вклада  $\Delta SW = SW(7T) - SW(0T)$

J.Kim et al., JPCM, 19 (2007) 106203

1) щель в спектре при  $x_{MI} > 0.35$   
2) РККИ-обмен определяет переход от  
ФМ ( $x < x_{MI}$ ) к АФМ ( $x > x_{MI}$ )





## $Eu_{1-x}Ca_xB_6$

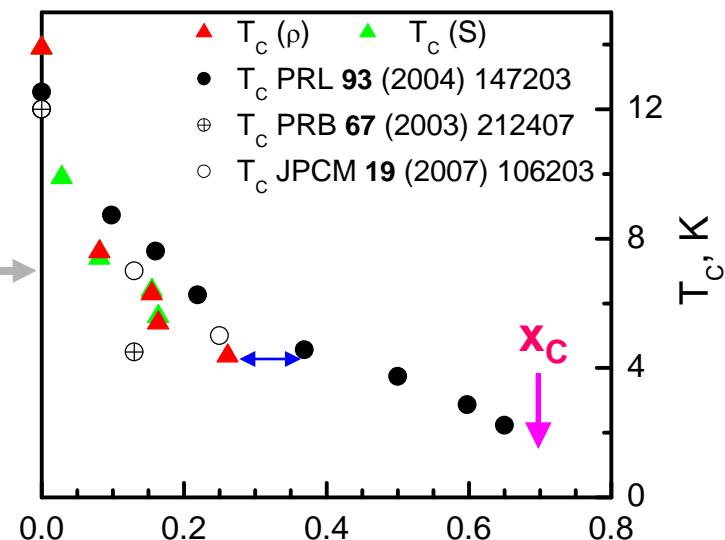
- однородность состава твердых растворов на уровне 0,5 ат.%
- заметное различие номинальной и реальной концентраций кальция в твердом растворе ( $x=0.4 \rightarrow x=0.26$ )

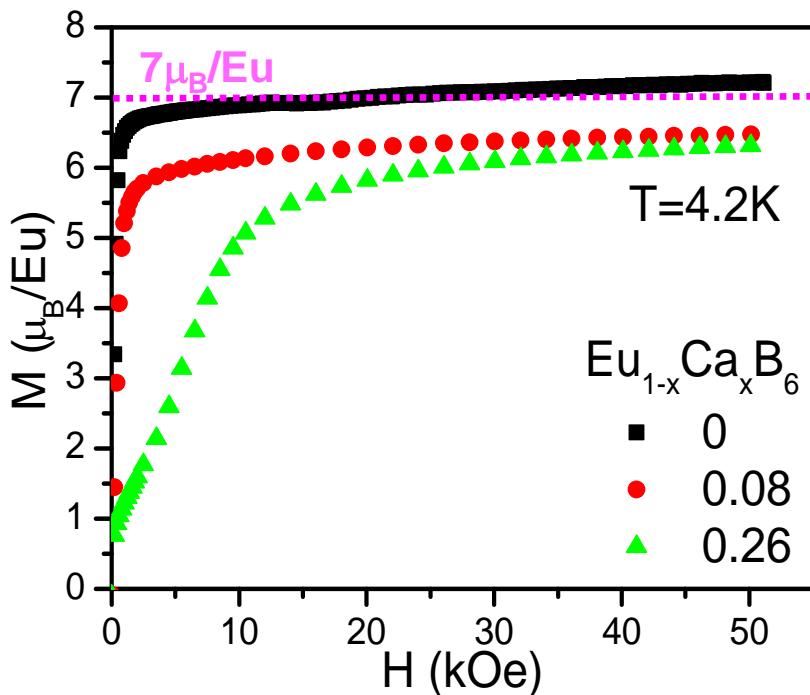
## $EuB_6$

- магнитные и транспортные измерения дают значения  $T_c=13.9\text{K}$  и  $T_M=15.8\text{K}$ , что согласуется с данными S.Süllow et al., PRB, 62 (1998) 5860

## $Eu_{1-x}Ca_xB_6$

- заметное отклонение параметра решетки от правила Вегарда  $\Delta a \sim x$





## ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

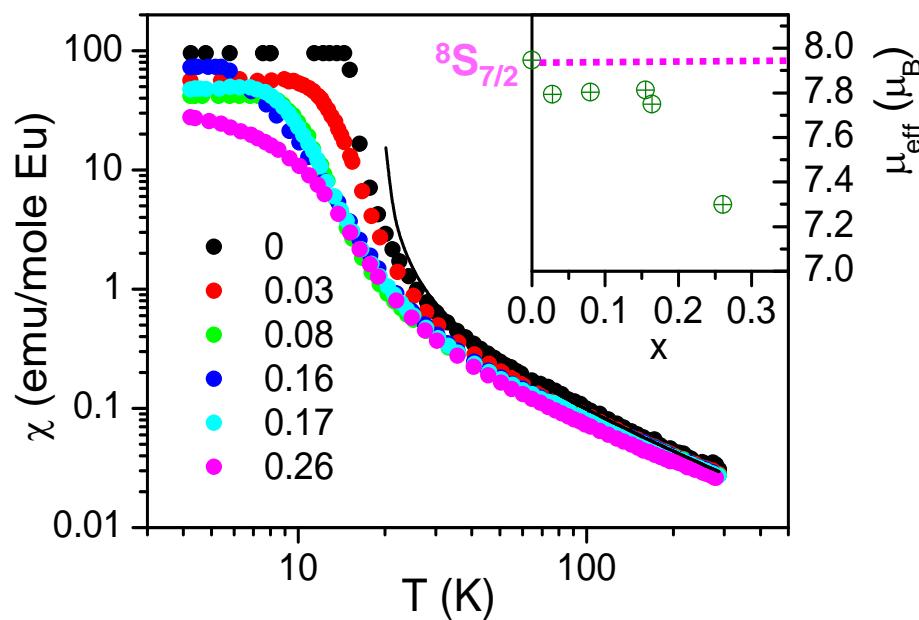
- закон Кюри-Вейсса  $\chi \sim (T - \Theta)$  при  $T > 30$ К ( $\Theta \sim 8$ К для составов с  $x > 0.1$ )
- эффективный момент  $\mu_{\text{eff}} = 9\mu_B(J(J+1))^{1/2}$  немонотонно уменьшается от  $\mu_{\text{eff}} = 7.94\mu_B$  для  $EuB_6$  до  $\mu_{\text{eff}}(T \rightarrow 0\text{K}) = 7.3\mu_B$  для состава с 26% Ca

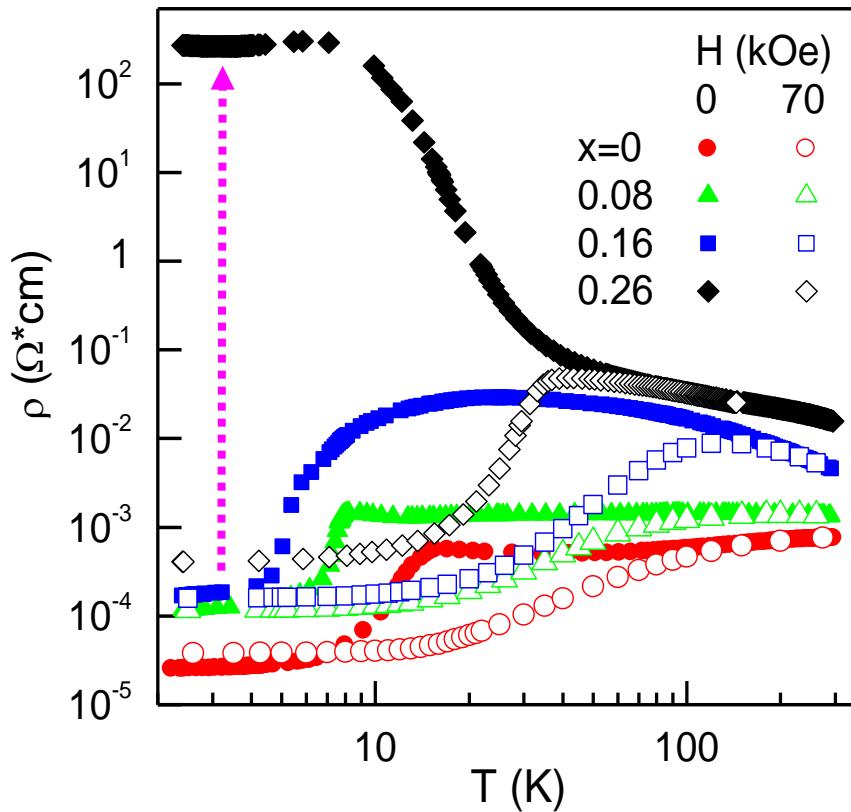


## НАМАГНИЧЕННОСТЬ

- для состава с 26% Ca наблюдается остаточная намагниченность
- намагниченность насыщения в расчете на ион  $Eu^{2+}$  заметно уменьшается

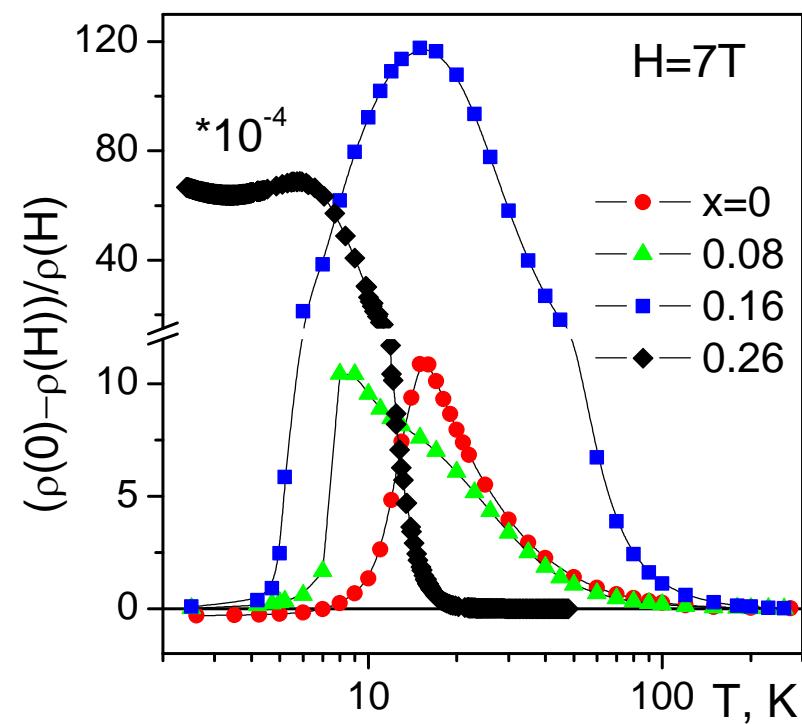
$EuB_6$ :	$\mu(T \rightarrow 0\text{K}) = 7.4\mu_B$
$Eu_{0.92}Ca_{0.08}B_6$ :	$\mu(T \rightarrow 0\text{K}) = 6.7\mu_B$
$Eu_{0.74}Ca_{0.26}B_6$ :	$\mu(T \rightarrow 0\text{K}) = 6.5\mu_B$

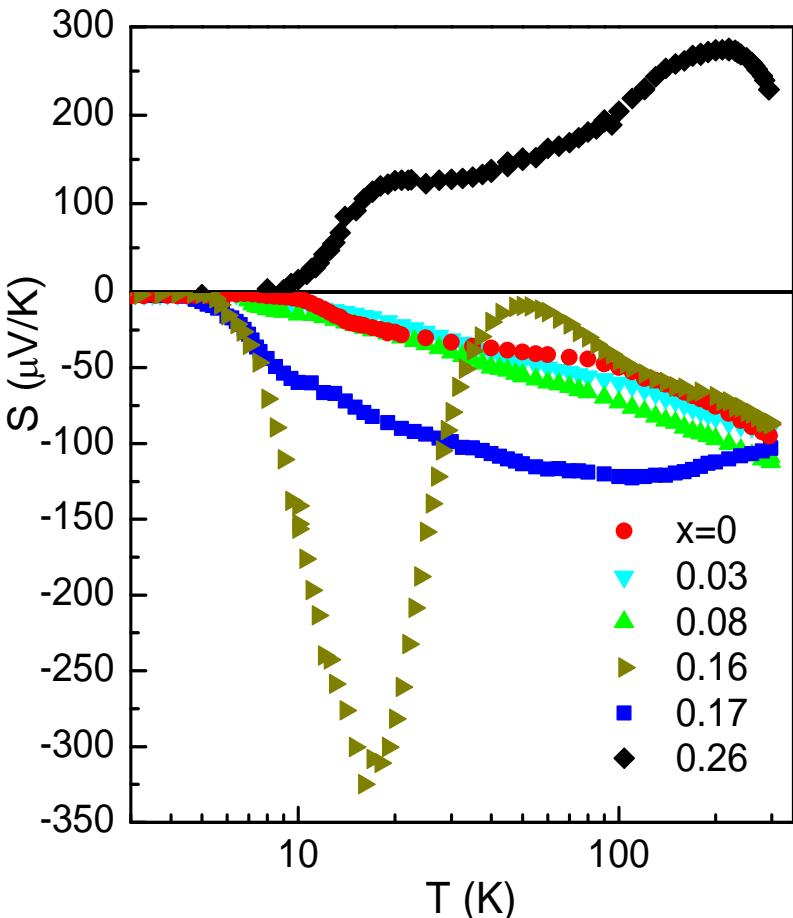




Усиление магнитосопротивления при переходе в «полупроводниковое» состояние при  $x \geq x_{\text{MI}}$ :  
для  $x=0.26$   $\rho(0)-\rho(H))/\rho(H) \sim 7 \cdot 10^5$

Рост концентрации кальция приводит к росту удельного сопротивления с переходом от «металлического» к «полупроводниковому» характеру зависимости  $\rho(T)$  – **переход металл – диэлектрик при  $x_{\text{MI}} \sim 0.2$**





V.M.Pereira et al., PRL 93 (2004) 147202

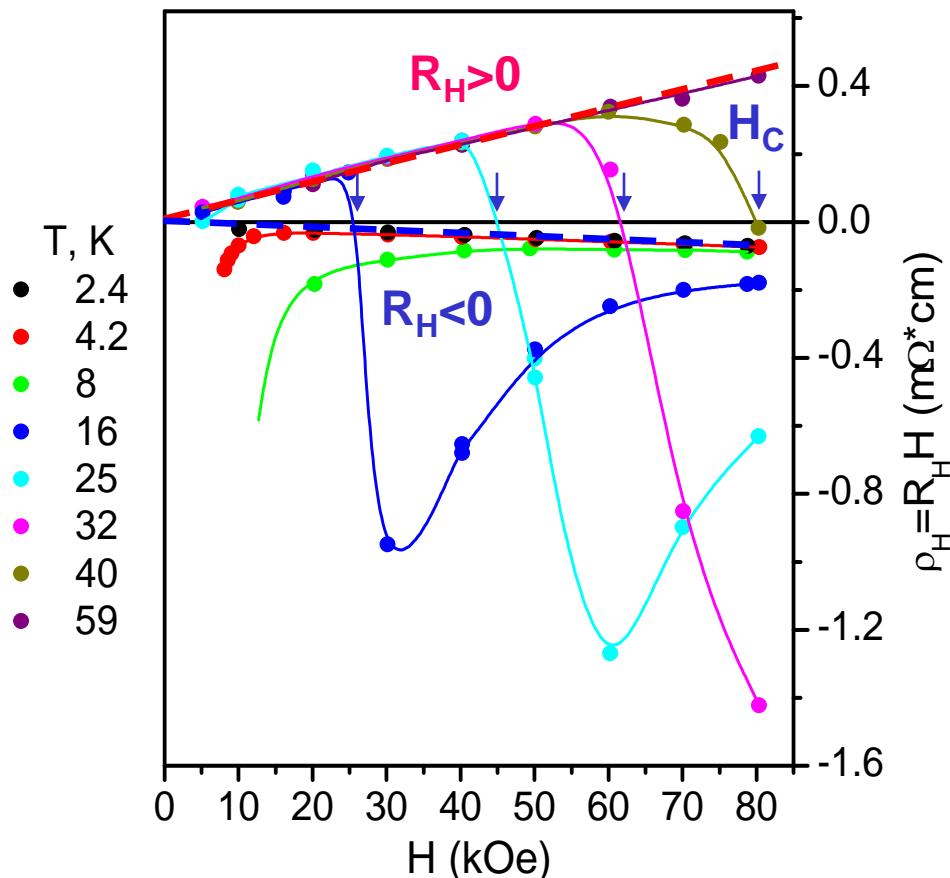
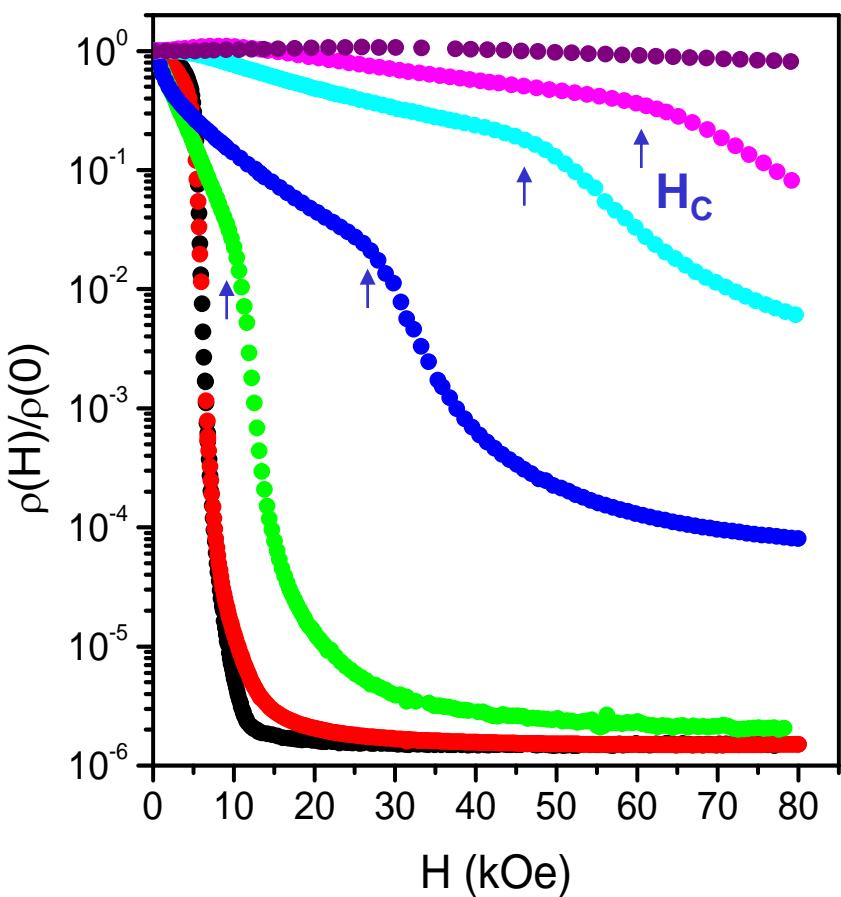
в модели двойного обмена переход металл – диэлектрик при  $x_{MI}$  связан со смещением порога подвижности  $E_C$  относительно уровня Ферми

### ОДНАКО:

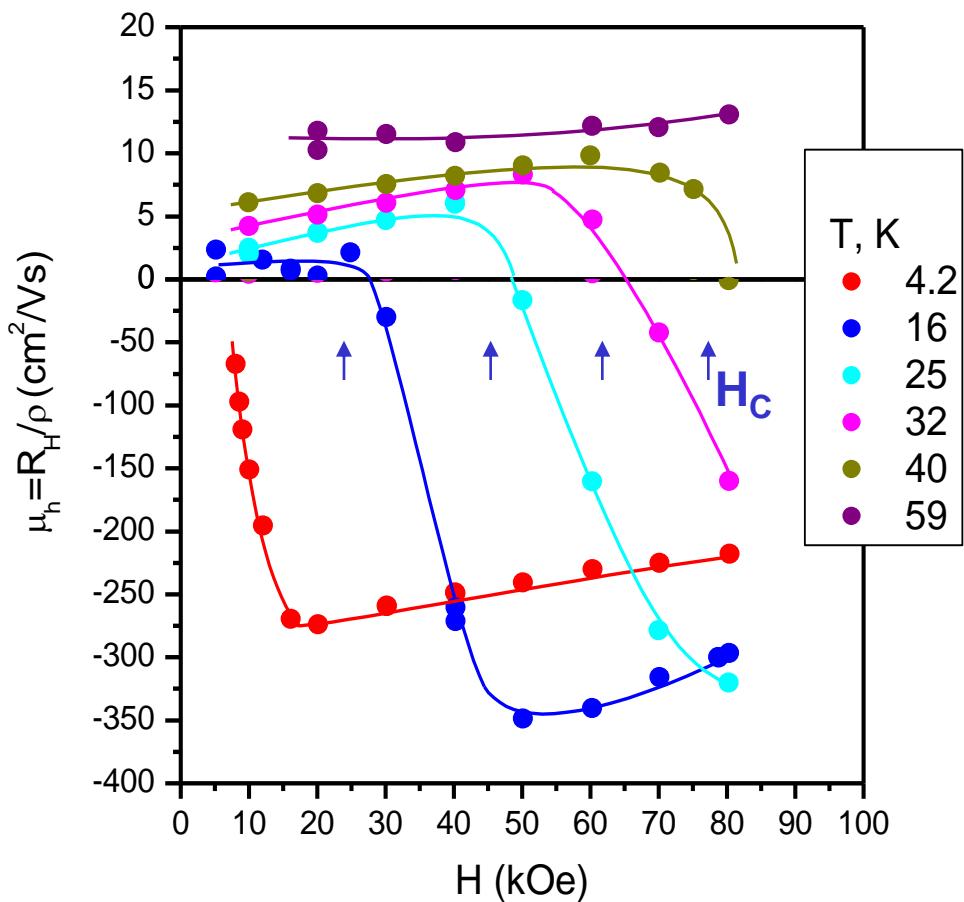
при переходе металл – диэлектрик обнаружена инверсия знака коэффициента термоэдс:  
переход от «электронной»  $S < 0$  ( $x < x_{MI}$ )  
к «дырочной» термоэдс  $S > 0$  ( $x > x_{MI}$ )

Большие значения коэффициента термоэдс (при  $T=300$ K  
 $S \sim -100$  мкВ/К для  $x < x_{MI}$  и  
 $S \sim +200 \div 250$  мкВ/К для  $x > x_{MI}$ ) и  
фактора мощности  
 $S^2/\rho \sim 0.3 \div 1.2 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·К<sup>2</sup>)

возможные термоэлектрические приложения ?!



Смена режимов на полевых зависимостях магнитосопротивления  
соответствует изменению типа проводимости с переходом  
от «дырочного»  $R_H > 0$  ( $H < H_c$ ) к «электронному»  $R_H < 0$  ( $H > H_c$ )



Параметры носителей заряда в  
парамагнитной фазе ( $T > T_C$ )

$H < H_C$ :  $R_H(70 \text{ кЭ}) \sim 0.5 \div 0.6 \text{ см}^3/\text{Кл}$ ,  
 $\mu_H \sim 2 \div 13 \text{ см}^2/\text{Вс}$

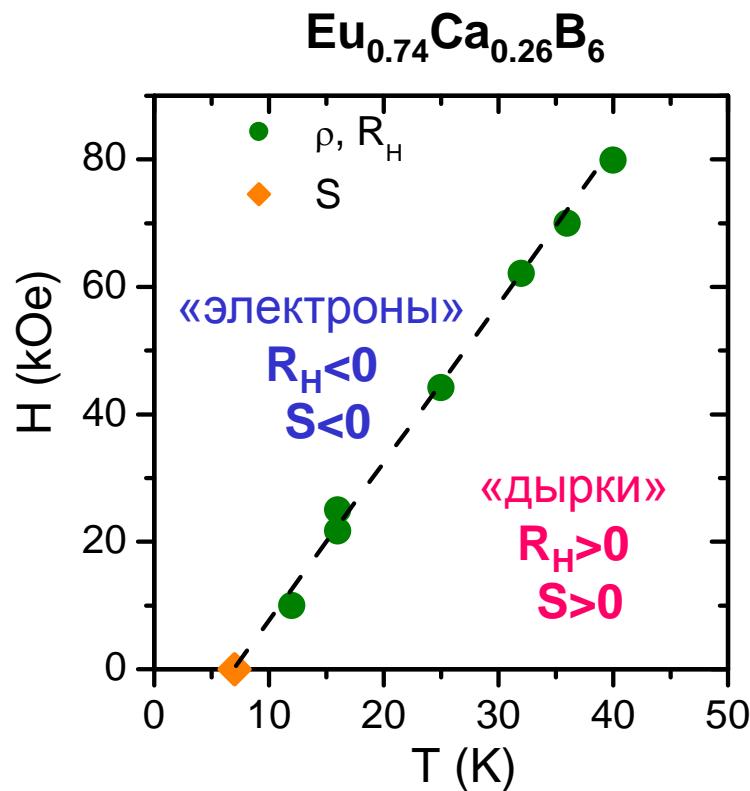
$H > H_C$ :  $R_H(70 \text{ кЭ}) \sim -0.1 \text{ см}^3/\text{Кл}$ ,  
 $\mu_H \sim 250 \div 350 \text{ см}^2/\text{Вс}$  сравнива  
 с  $\mu_H \sim 400 \div 600 \text{ см}^2/\text{Вс}$  в  $EuB_6$

A.Perrucchi et al.,  
 PRL 92 (2004) 067401  
 для  $Eu_{0.6}Ca_{0.4}B_6$  частота релаксации  
 $\Gamma \sim 18 \div 85 \text{ см}^{-1}$  (4.2-20K)



• эффективная масса носителей заряда  
 в  $Eu_{0.74}Ca_{0.26}B_6$   $m_{\text{eff}} = e\hbar/(\Gamma\mu_H)$   
 $H < H_C$ : дырки  $m_{\text{eff}} \sim 200m_0$   
 $H > H_C$ : электроны  $m_{\text{eff}} \sim 4 \div 13m_0$

Спин-поляронные эффекты ???!!!



### **$\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$**

- ◆ Обнаружен концентрационный переход металл-диэлектрик при  $x_{\text{MI}} \sim 0.2$
- ◆ Усиление эффекта КМС до значений  $\Delta\rho/\rho(H) \sim 7 \cdot 10^5$
- ◆ Перенормировка эффективной массы носителей заряда в парамагнитной фазе  
 $\text{EuB}_6$ :  $m_{\text{eff}} \sim 15-30m_0$   
 $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{B}_6$ :  $m_{\text{eff}} \sim 4-13m_0$
- ◆ Модель двойного обмена не объясняет изменение типа проводимости

*Работа выполнена при поддержке  
программы ОФН РАН «Сильные электронные корреляции»*

