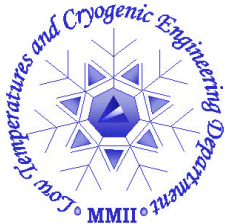
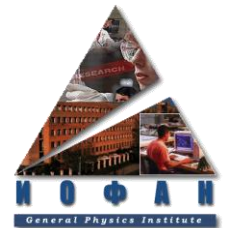


*XI Конференция молодых ученых
«Проблемы физики твердого тела и высоких давлений»,
10-19 сентября 2010 г., пансионат «Буревестник», г. Сочи*

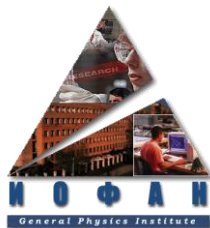
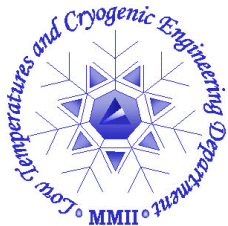
Переход металл-диэлектрик и колоссальное магнитосопротивление в $\text{Eu}(\text{Ca})\text{B}_6$



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.Семенов, 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***

М. 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 $\text{Eu}(\text{Ca})\text{B}_6$

Переход металл-диэлектрик в $\text{Eu}(\text{Ca})\text{B}_6$

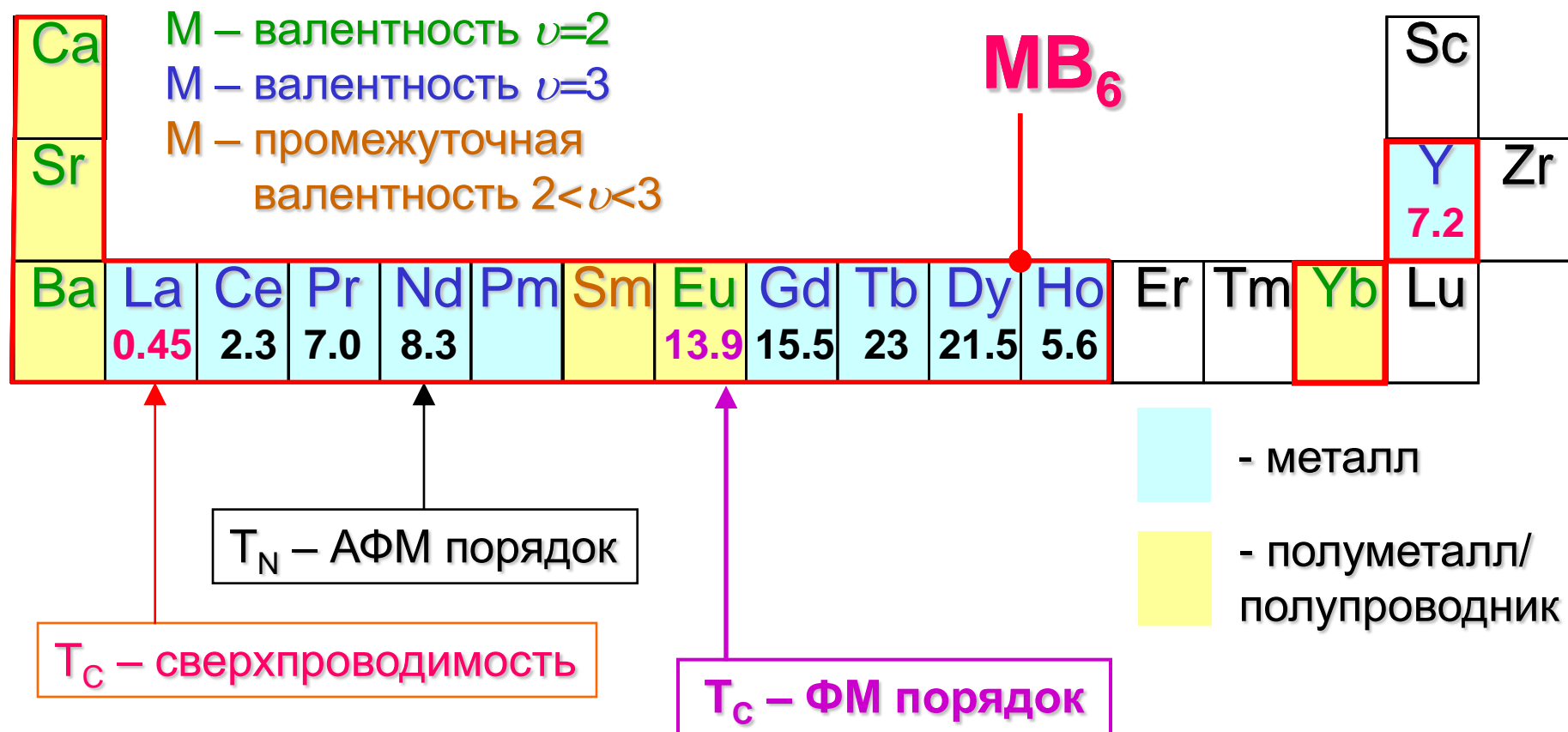
Колоссальное магнитосопротивление

и коэффициент термоэдс в ряду $\text{Eu}(\text{Ca})\text{B}_6$

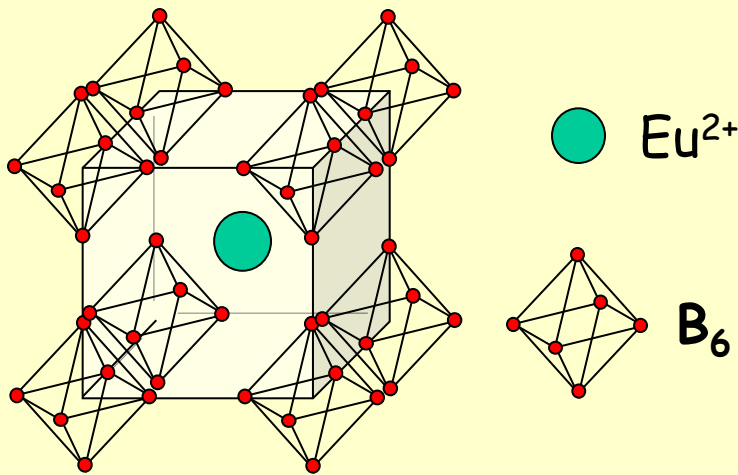
Параметры носителей заряда в $\text{Eu}_{0,74}\text{Ca}_{0,26}\text{B}_6$

- Выводы

MB_6 - соединения на основе каркасных структур из кластеров бора B_6



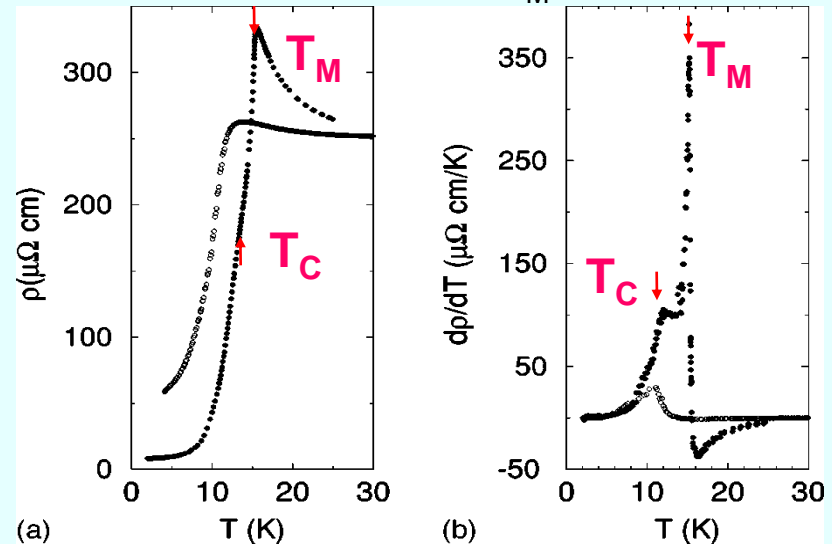
EuB_6



- ◆ **кубическая структура**
 CaB_6 , $Pm\bar{3}m$, $a=4.185\text{\AA}$
- ◆ **полуметалл**
небольшое перекрытие зон
в точке X зоны Бриллюэна
- ◆ **ферромагнитное
упорядочение** Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$)

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

- Два фазовых перехода:
 - ФМ упорядочение при $T < T_C = 12.6\text{ K}$
 - «металлизация» ниже $T_M = 15.5\text{ K}$



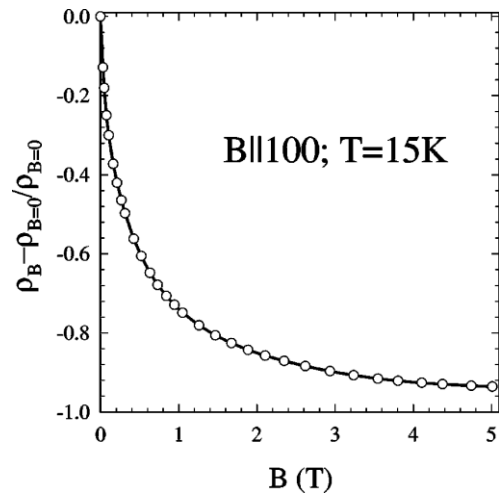
J.M.Tarascon et al., SSC, **37** (1981) 133

- коллинеарный ферромагнетизм

$$M(T \rightarrow 0\text{K}) = (7.3 \pm 0.5)\mu_B$$

W.Henggeler et al., SSC, **108** (1998) 929

- ФМ состояние при $T < T_C$ формируется без искажения решётки
- $$M(T \rightarrow 0\text{K}) = 7.05\mu_B$$



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

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

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

эксперименты по рассеянию
поляризованных мюонов:
магнитное фазовое расслоение
при $T_C < T < T_m$

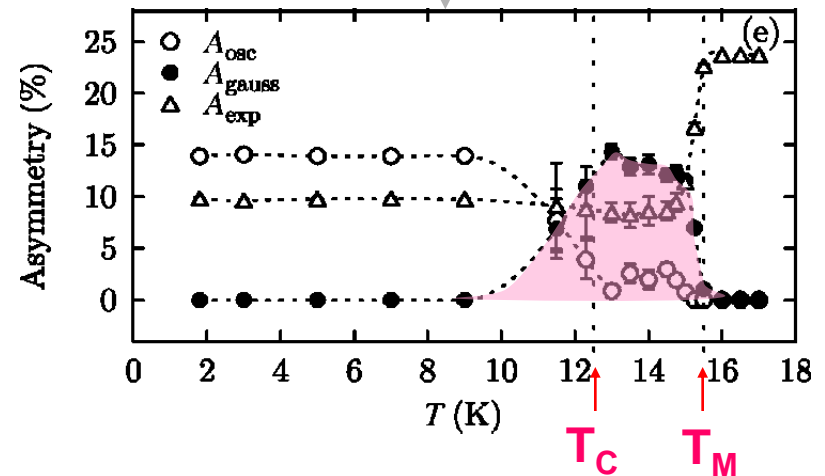
ОДНАКО:

L.Degiori 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 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)

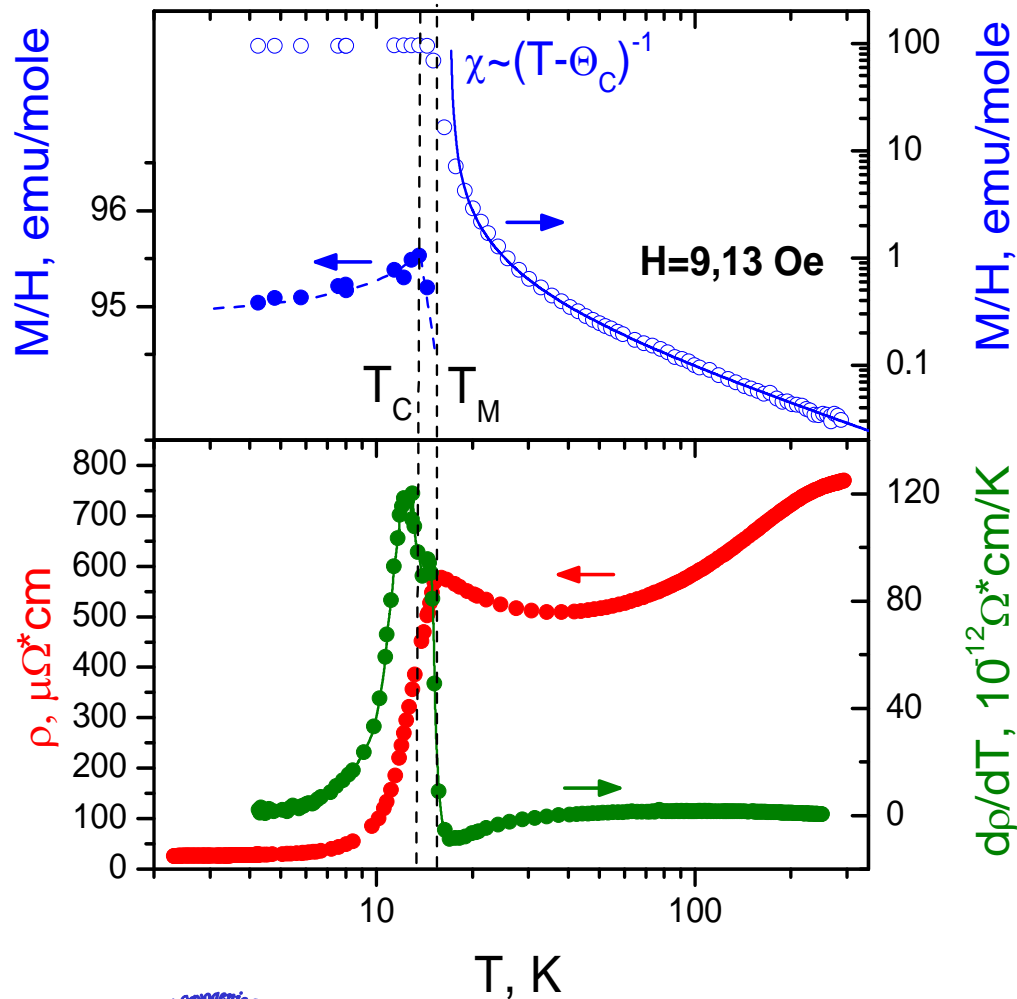
• ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА:

- 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 $T \sim 13.7 \text{ K}$

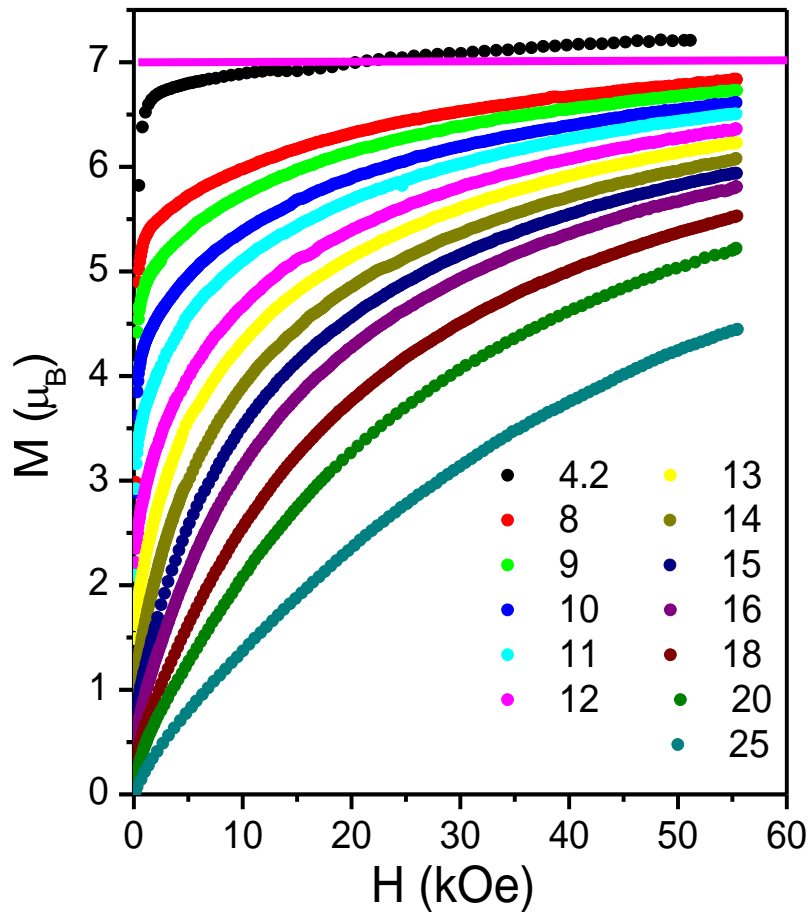
СОПРОТИВЛЕНИЕ

- две особенности $\rho(T)$:
 - максимум при $T_M = 15.8 \text{ K}$
 - излом при $T \sim 13.7 \text{ K}$
- $\rho(300 \text{ K}) \sim 800 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ 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
 $\mu_{\text{eff}}(\text{Eu}^{2+})$
 $7.4 \mu_B$

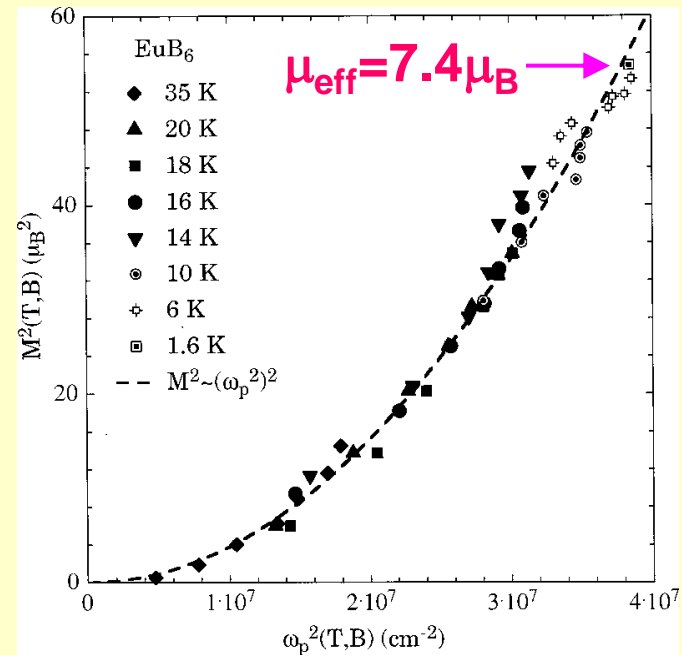
Ион
 Eu^{2+}
 $\mu_{\text{eff}} = 7 \mu_B$



НАМАГНИЧЕННОСТЬ

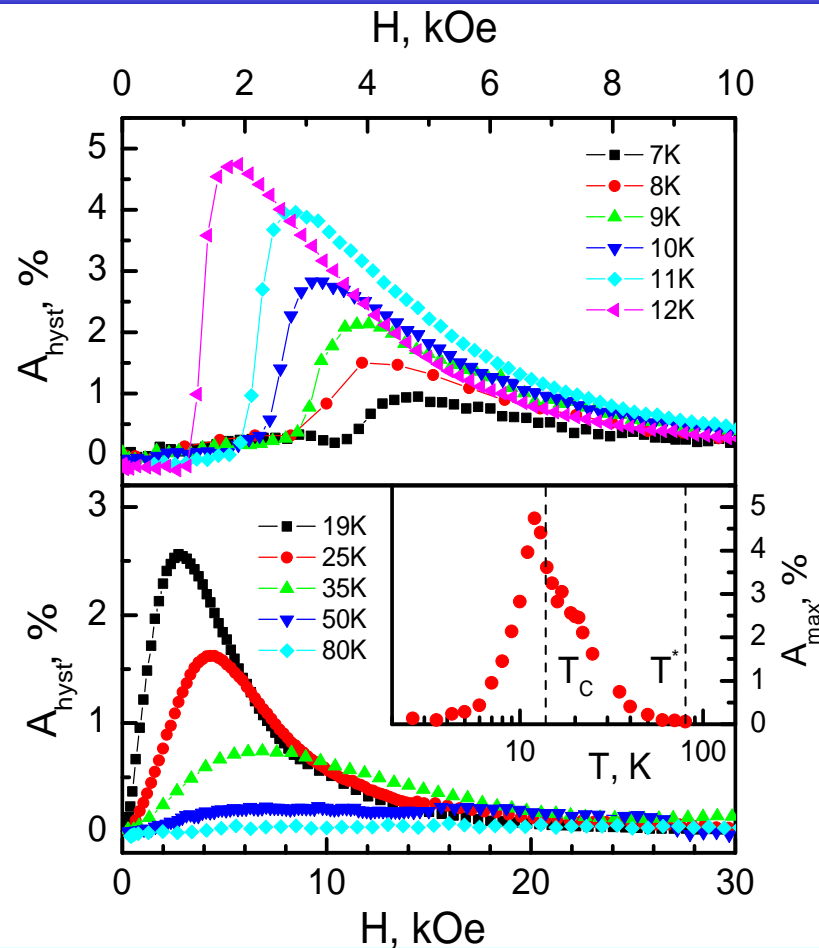
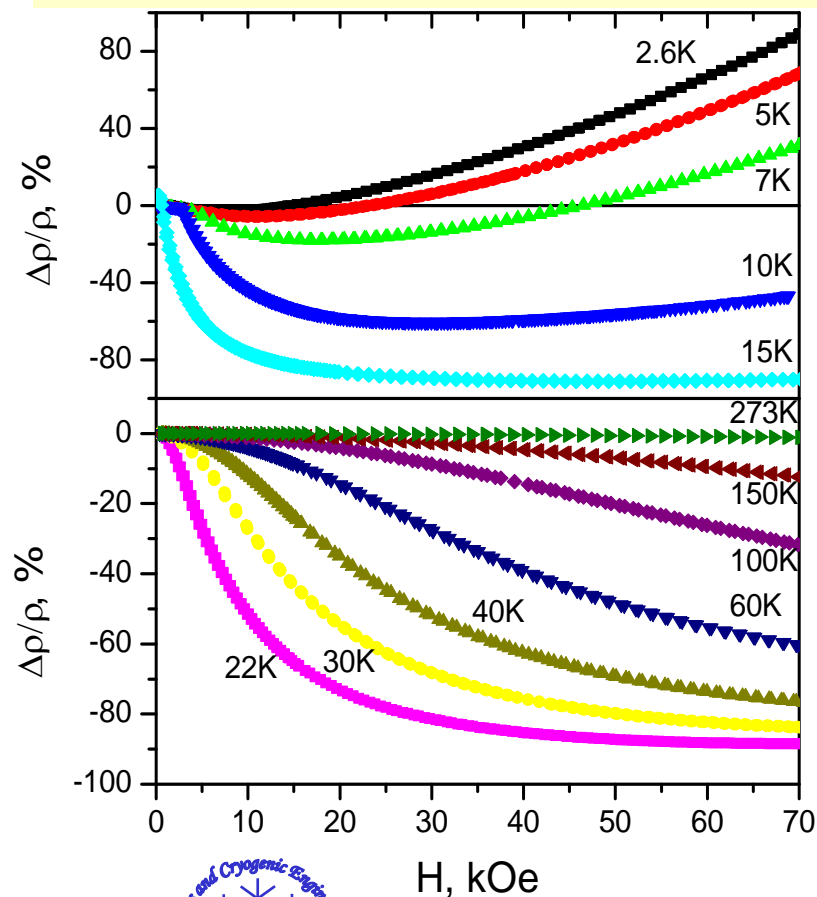
- гистерезис на полевых зависимостях $M(H)$ отсутствует
- намагниченность изотропна
- анализ в координатах $H/M = f(M^2)$:
 $T_C = 13.9 \text{ K}$ $\mu_{\text{eff}}(T \rightarrow 0 \text{ K}) = 7.4 \mu_B$

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



МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

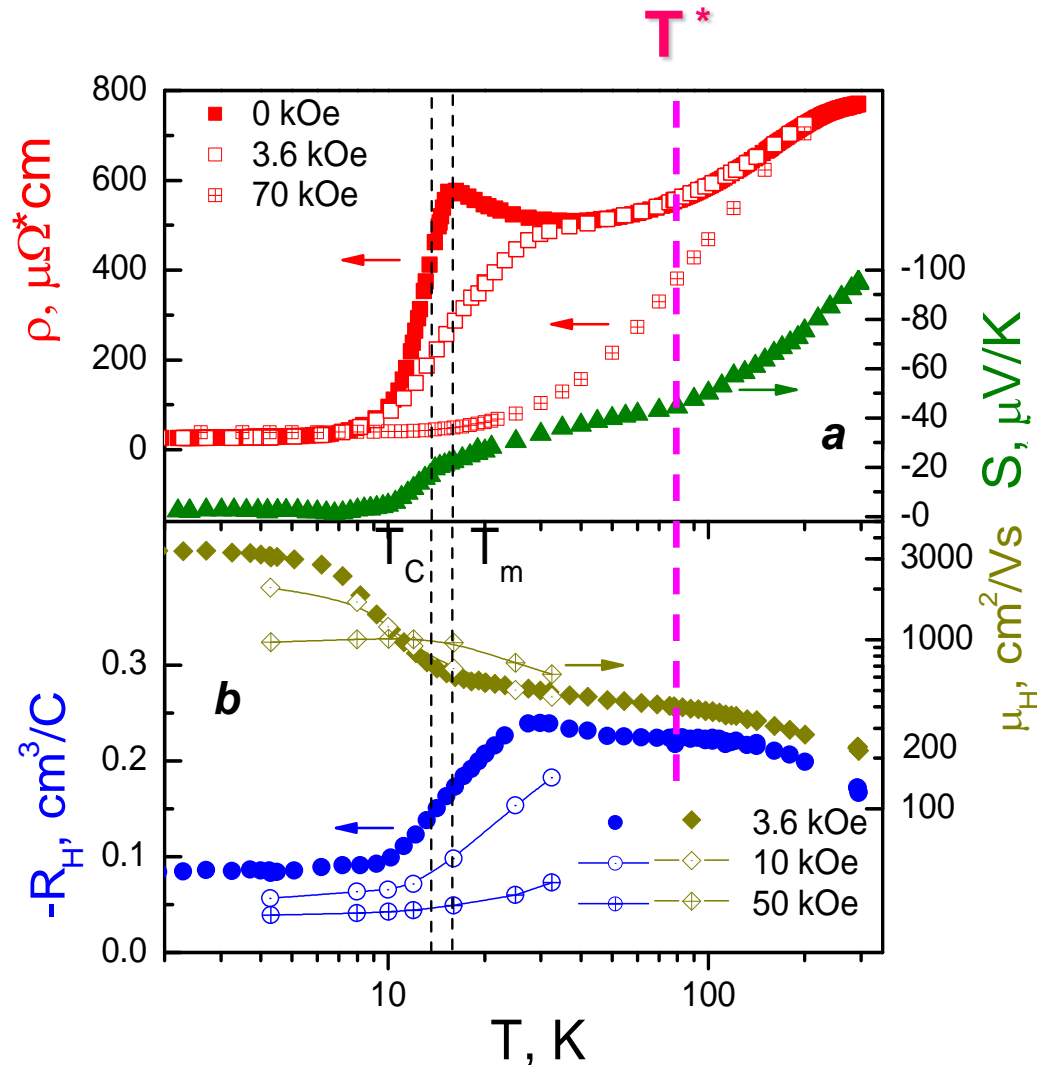
- переход от ОМС $\Delta\rho(H)/\rho(0) < 0$ к режиму ПМС $\Delta\rho(H)/\rho(0) > 0$ в сильном магнитном поле в ФМ фазе



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

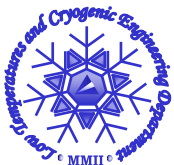
$$A_{\text{hyst}} = (\Delta\rho(H^+)/\rho_0 - \Delta\rho(H^-)/\rho_0)$$





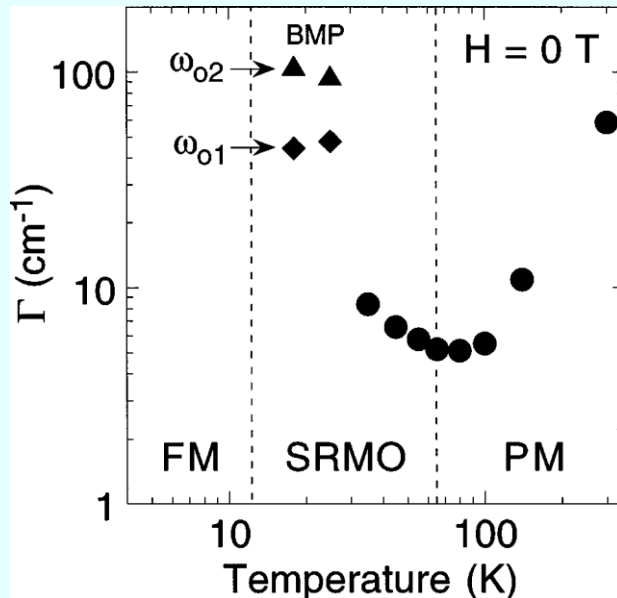
- заметный **магниторезистивный эффект $\Delta\rho/\rho$** в малом магнитном поле ($H < 10$ кЭ) в широкой окрестности T_C
- большой **отрицательный коэффициент термоэдс S** ($\sim -k_B/e$) в интервале $T > T_C$
- коэффициент Холла R_H не зависит от температуры в диапазоне $25\text{K} < T < 100\text{K}$
- 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 EuB_6 ниже 35K

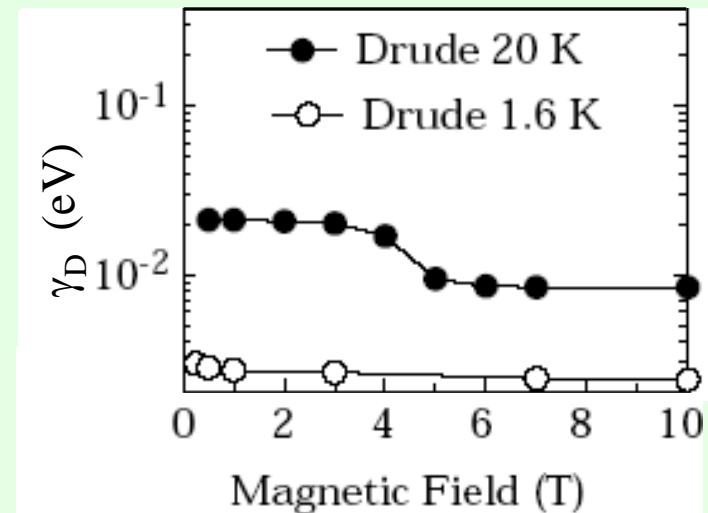


Γ - частота рассеяния носителей заряда при $T > 35\text{K}$

S.Broderick et al.,

Eur. Phys. J. B 33 (2002) 47

Аномально большой в сильных магнитных полях и при низких температурах эффект Керра в EuB_6 использован для разделения вкладов зонных и локализованных состояний



γ_D – частота рассеяния зонных электронов



- концентрация носителей заряда при $T=30\text{K}$

$$n = (R_h e)^{-1} = 2.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

$$n/n_{\text{Eu}} = 1.9 \cdot 10^{-3}$$

- время релаксации носителей заряда $\tau = h/\Gamma \sim 4\text{-}6.5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$

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

(PRB, **56**, 2717 (1997))

и для $T = 1.6\text{K}$ и 20K

(Eur. Phys. J. B **33** (2002) 47)

- эффективная масса носителей заряда $m_{\text{eff}} = e\tau/\mu_H \sim 15\text{-}30m_0$ уменьшается при переходе в ферромагнитную фазу \rightarrow и в магнитном поле \rightarrow

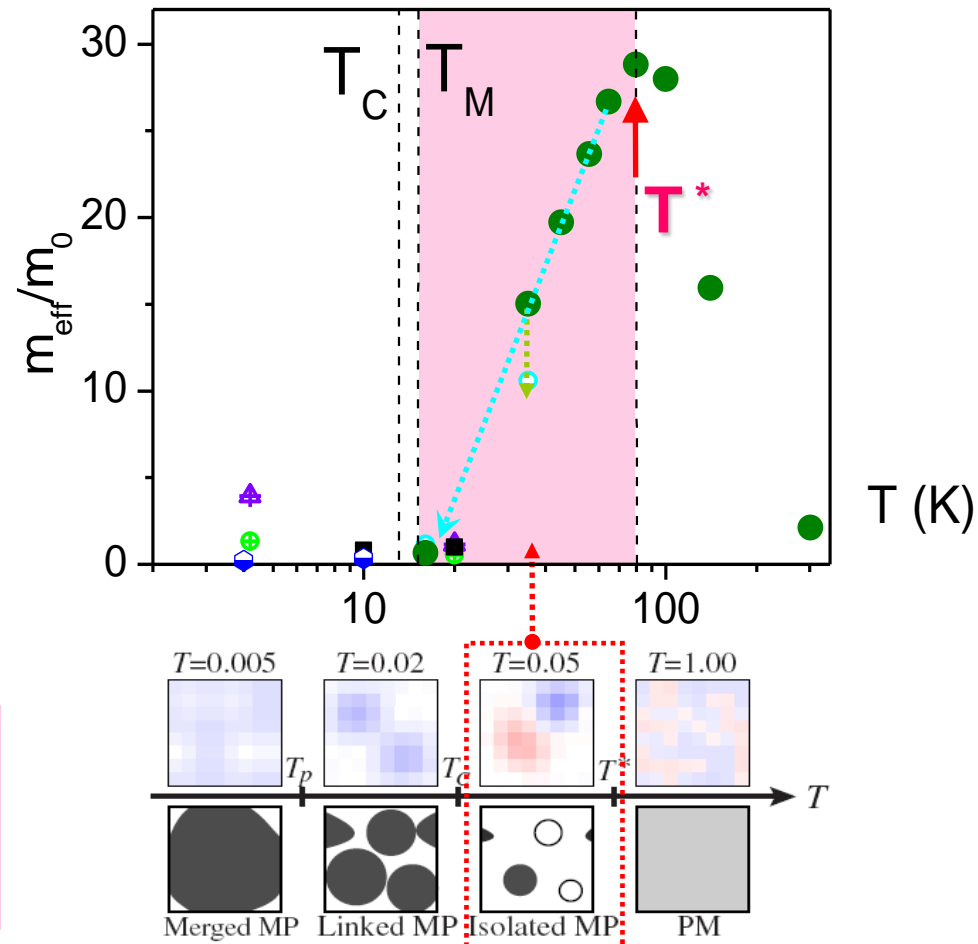
Магнитное расслоение фаз (магнитные поляроны)

U.Yu, B.I.Min, PRL **94** (2005) 117202;

PRB **74** (2006) 094413

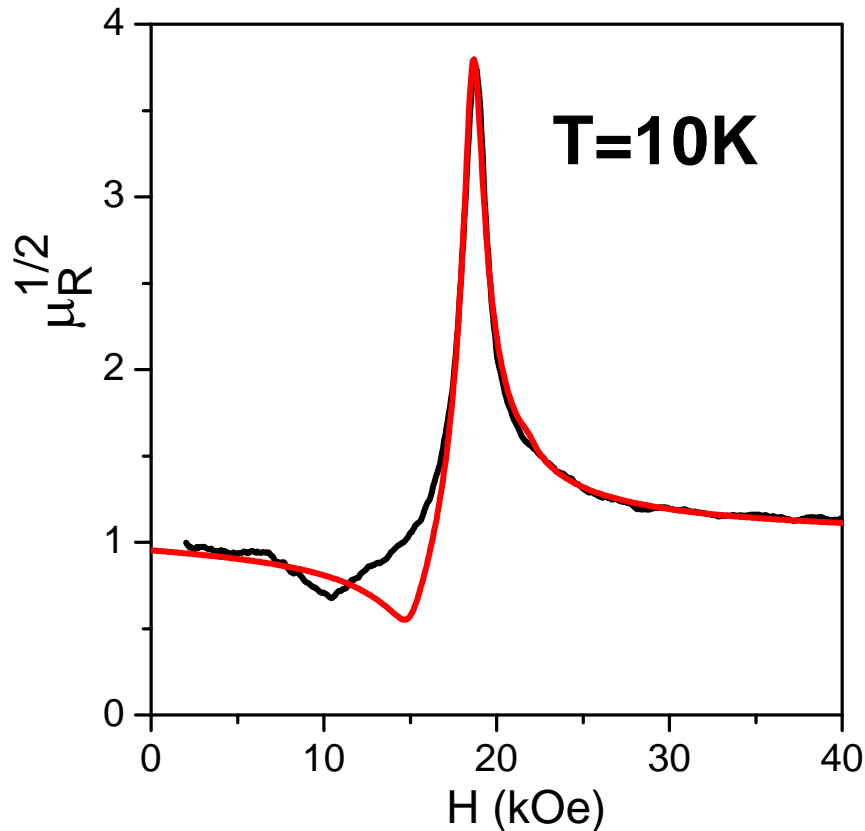


- 3.5 kOe \oplus 10 kOe \circ 65 kOe \blacktriangle 80 kOe
- S.Broderick et al., PRB **65** (2002) 121102
- ◆ M.Aronson et al., PRB **59** (1999) 4720



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

1/2



Потери в резонаторе

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

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

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

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

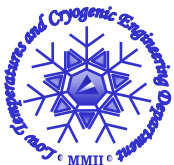
Ландау-Лифшиц (LL, mLL) (1935)
Блох-Бломберген (BB, mBB) (1946, 1950)
Гарстенс (G) (1955, 1956)

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

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

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

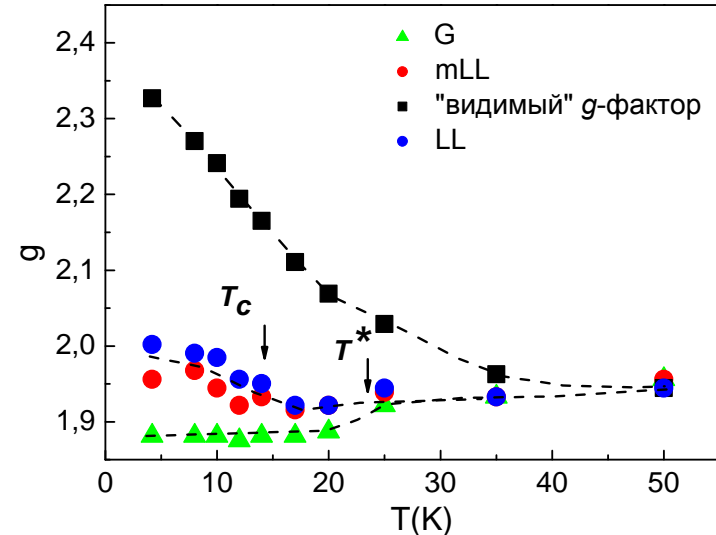
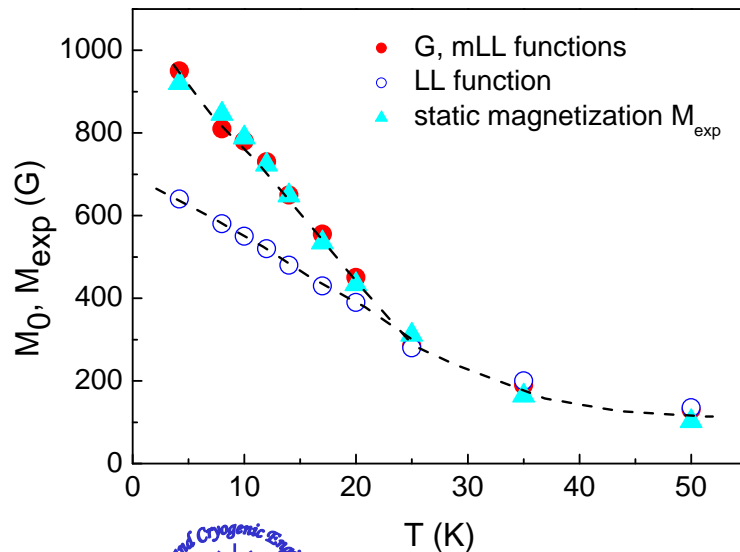
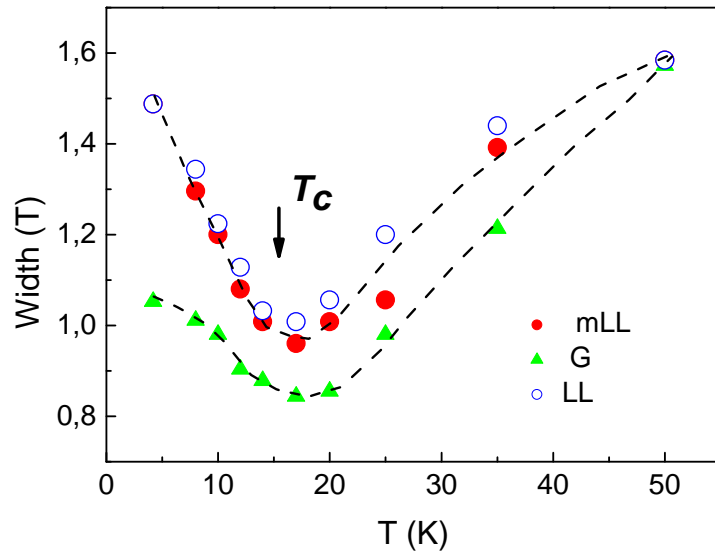
$$= 1 + \frac{4\pi\gamma M_0 [i\omega + (1/T_2)]}{\gamma^2 H^2 + [i\omega + (1/T_2)]^2}$$



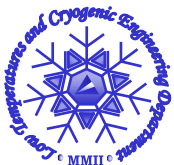
A.V.Semenov et al., PRB, **79**, 014423 (2009)

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

g -фактор не изменяется



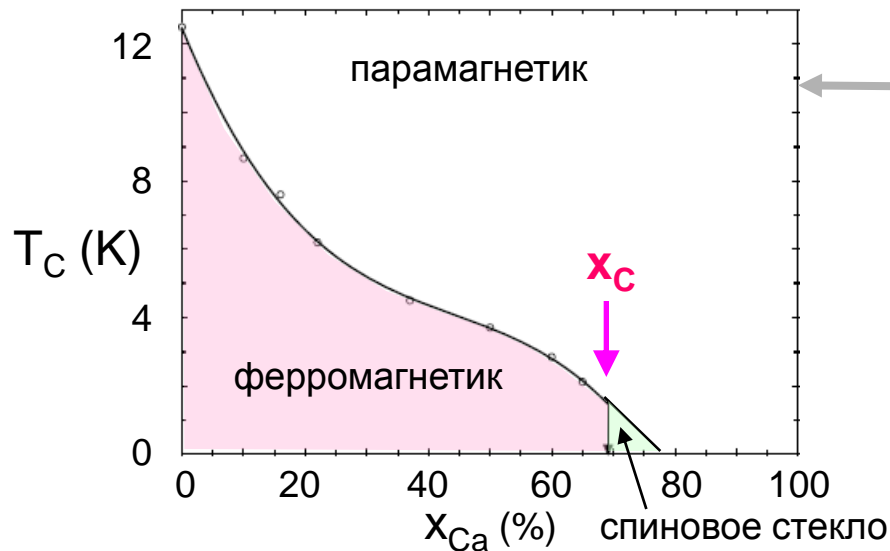
Осциллирующая намагниченность M_0 совпадает с M_{exp} ($H=24$ кЭ) при $T < 50$ K
нет фазового расслоения !?!





изовалентные твердые растворы замещения

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



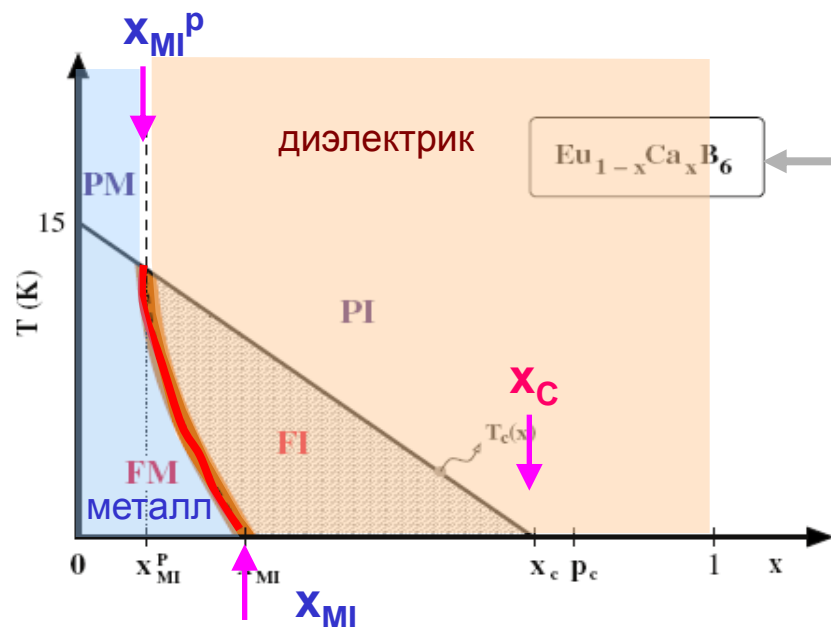
G.A.Wigger et al.,
PRL **93** (2004) 147203

усиление эффекта КМС вблизи
перколяционного 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

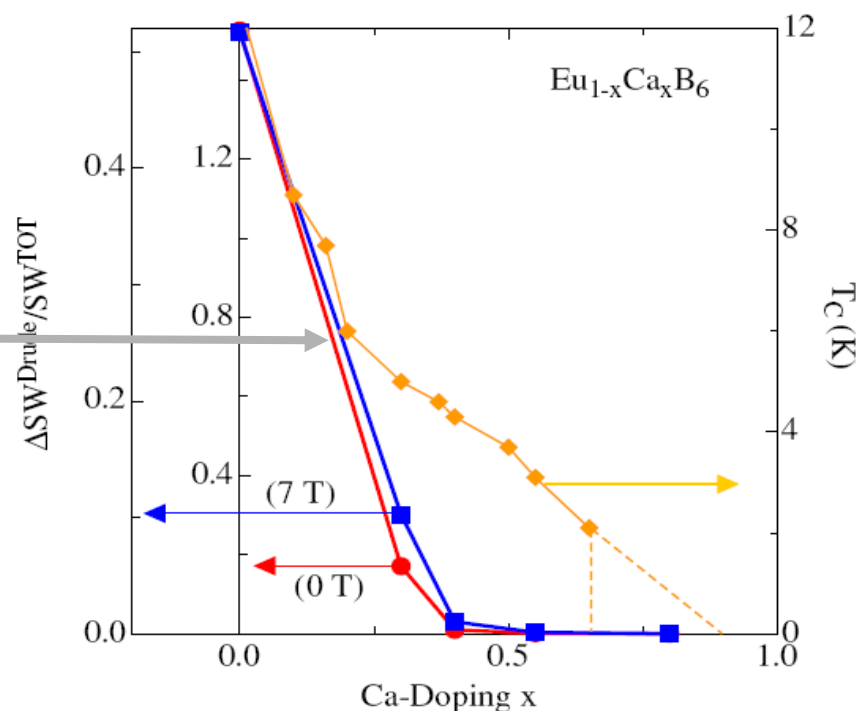
в рамках модели двойного обмена
предсказан квантовый переход металл
– диэлектрик в ФМ фазе
при $x_{\text{MI}} < x_{\text{C}}$

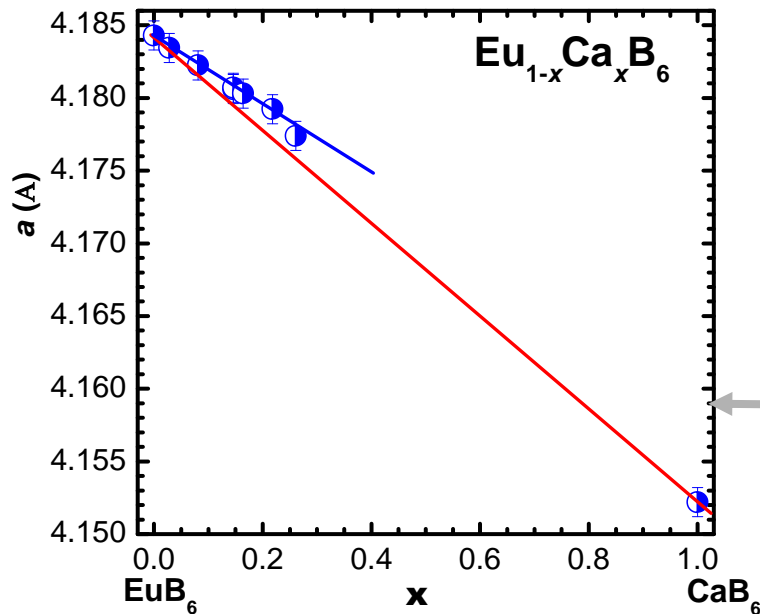
G.Gaimi et al., PRL, **96** (2006) 016403

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

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

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





EuB_6

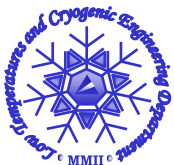
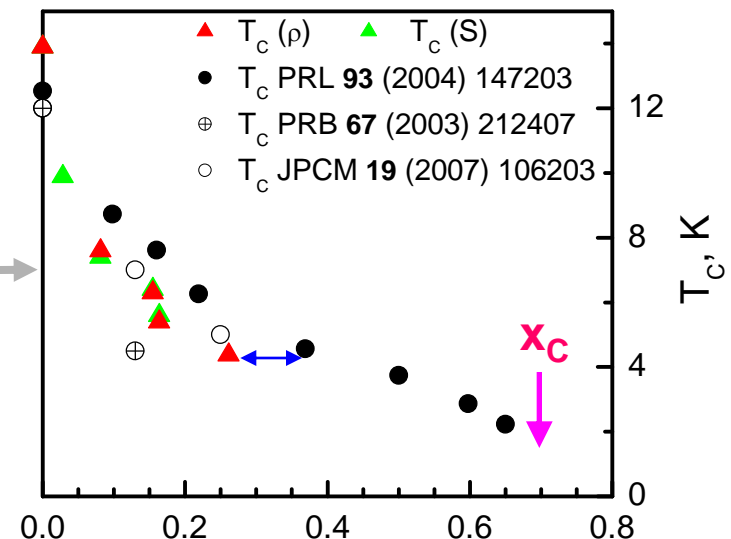
- магнитные и транспортные измерения дают значения $T_c = 13.9 \text{ K}$ и $T_M = 15.8 \text{ K}$, что согласуется с данными S.Süllow et al., PRB, **62** (1998) 5860

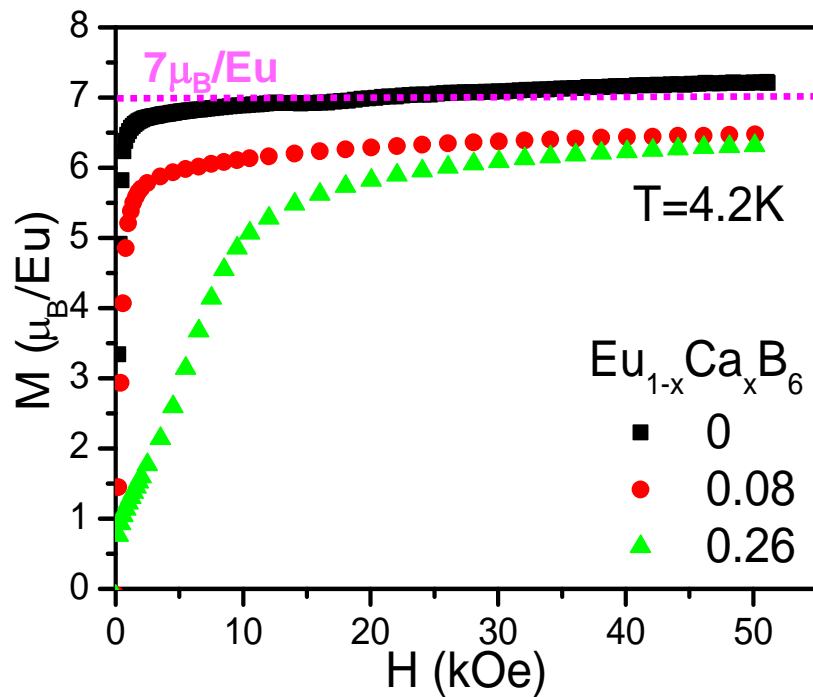
$\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$

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

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

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





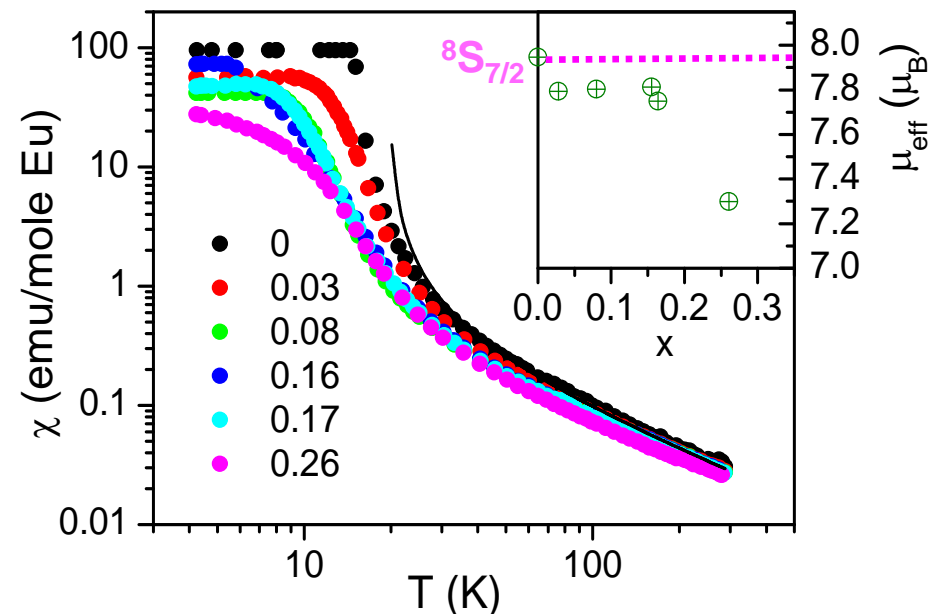
ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

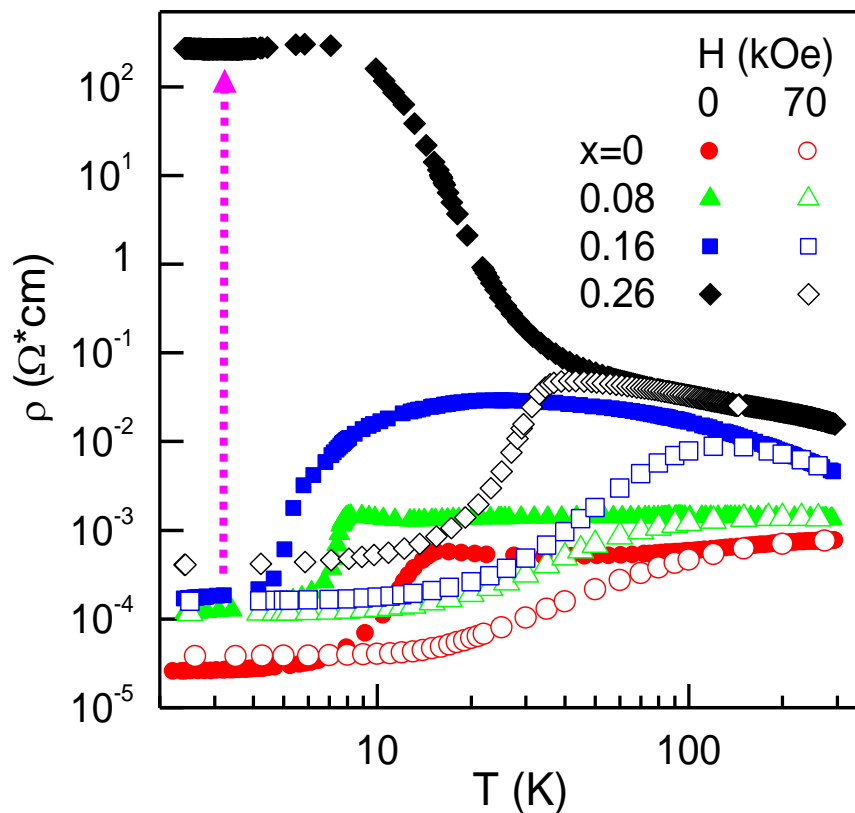
- закон Кюри-Вейсса $\chi \sim (T - \Theta)$ при $T > 30\text{K}$ ($\Theta \sim 8\text{K}$ для составов с $x > 0.1$)
- эффективный момент $\mu_{\text{eff}} = g\mu_B(J(J+1))^{1/2}$ немонотонно уменьшается от $\mu_{\text{eff}} = 7.94\mu_B$ для EuB_6 до $\mu_{\text{eff}}(T \rightarrow 0\text{K}) = 7.3\mu_B$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

НАМАГНИЧЕННОСТЬ

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

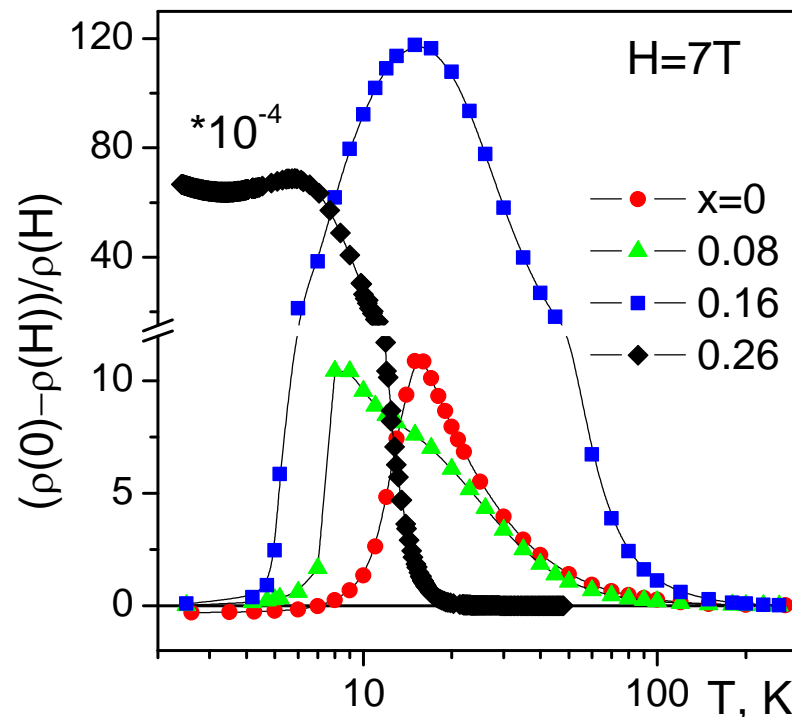
EuB_6 :	$\mu(T \rightarrow 0\text{K}) = 7.4\mu_B$
$\text{Eu}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{B}_6$:	$\mu(T \rightarrow 0\text{K}) = 6.7\mu_B$
$\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{B}_6$:	$\mu(T \rightarrow 0\text{K}) = 6.5\mu_B$

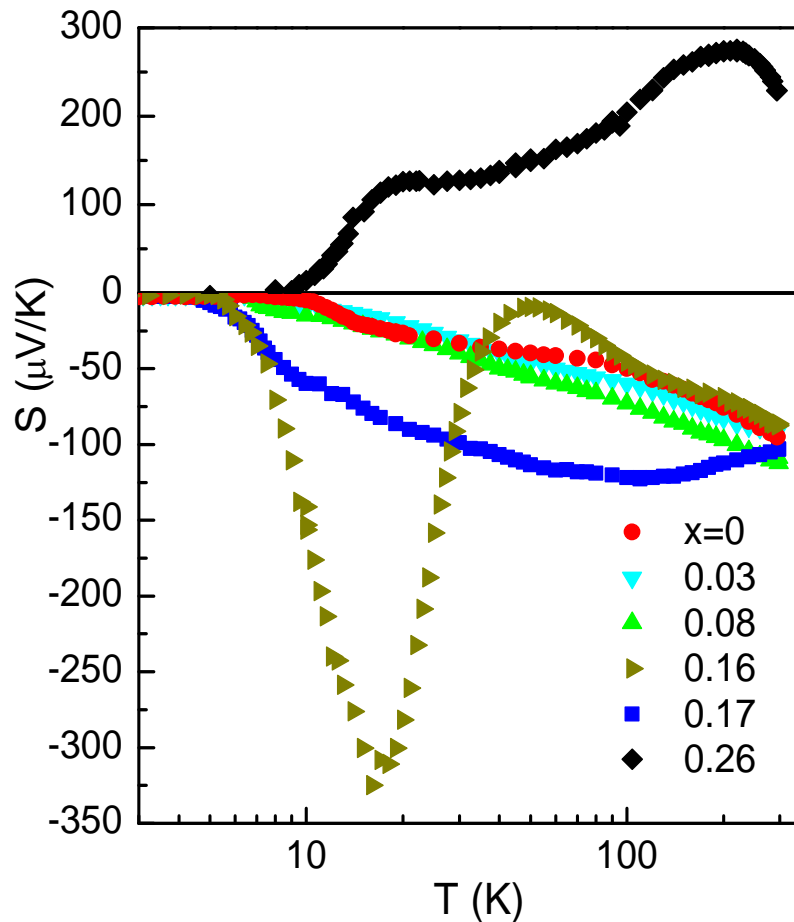




Усиление магнитосопротивления при переходе в «полупроводниковое» состояние при $x \geq x_{\text{MI}}$:
для $x=0.26$ $\rho(0)-\rho(H)/\rho(H) \sim 7 \cdot 10^5$

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» $S < 0$ ($x < x_{\text{MI}}$) к «дырочной» термоэдс $S > 0$ ($x > x_{\text{MI}}$)

Большие значения коэффициента термоэдс (при $T=300\text{K}$

$S \sim -100$ мкВ/К для $x < x_{\text{MI}}$ и

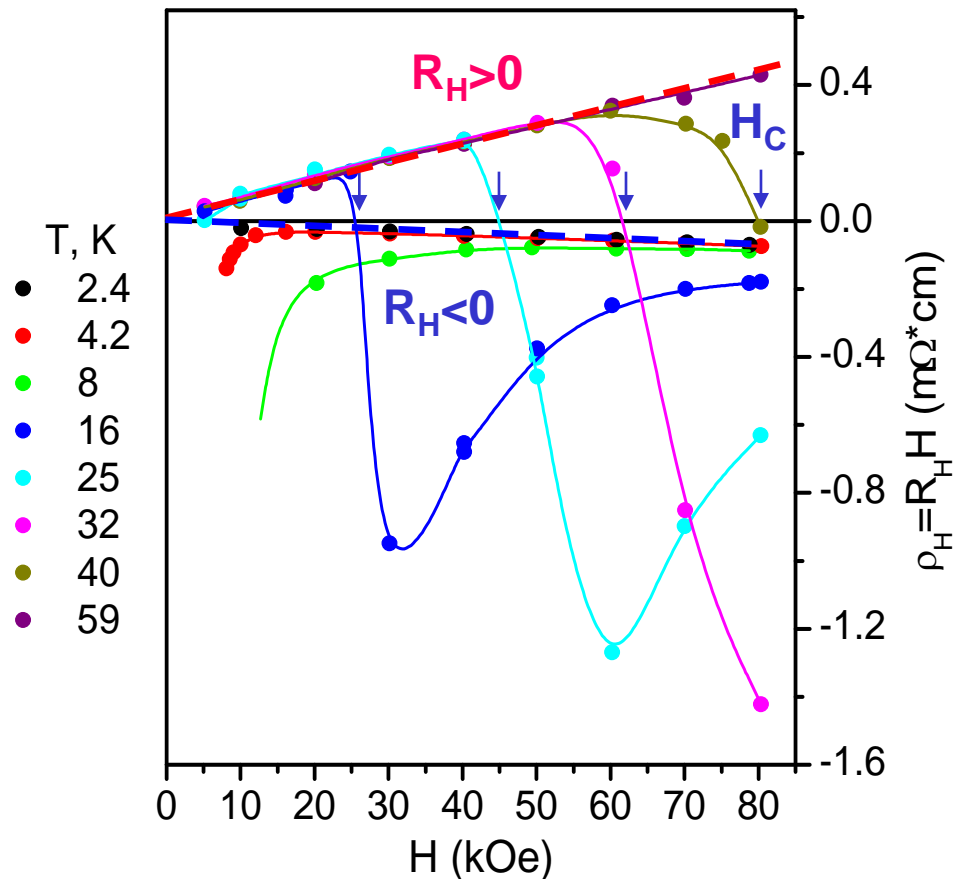
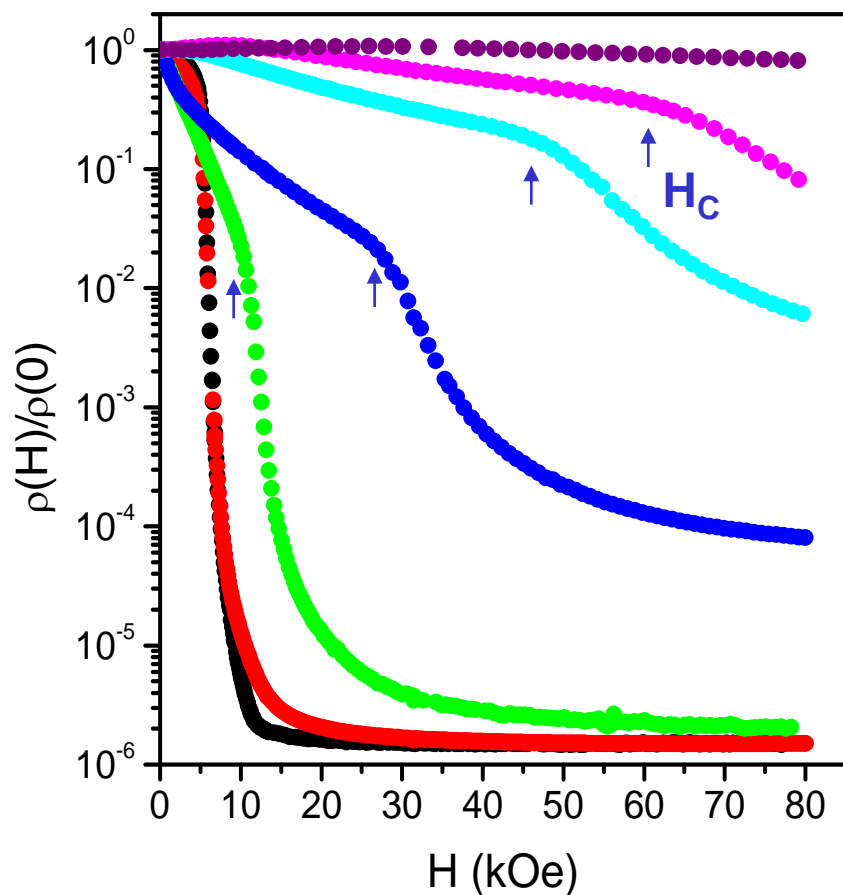
$S \sim +200 \div 250$ мкВ/К для $x > x_{\text{MI}}$) и

фактора мощности

$S^2/\rho \sim 0.3 \div 1.2 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К²)

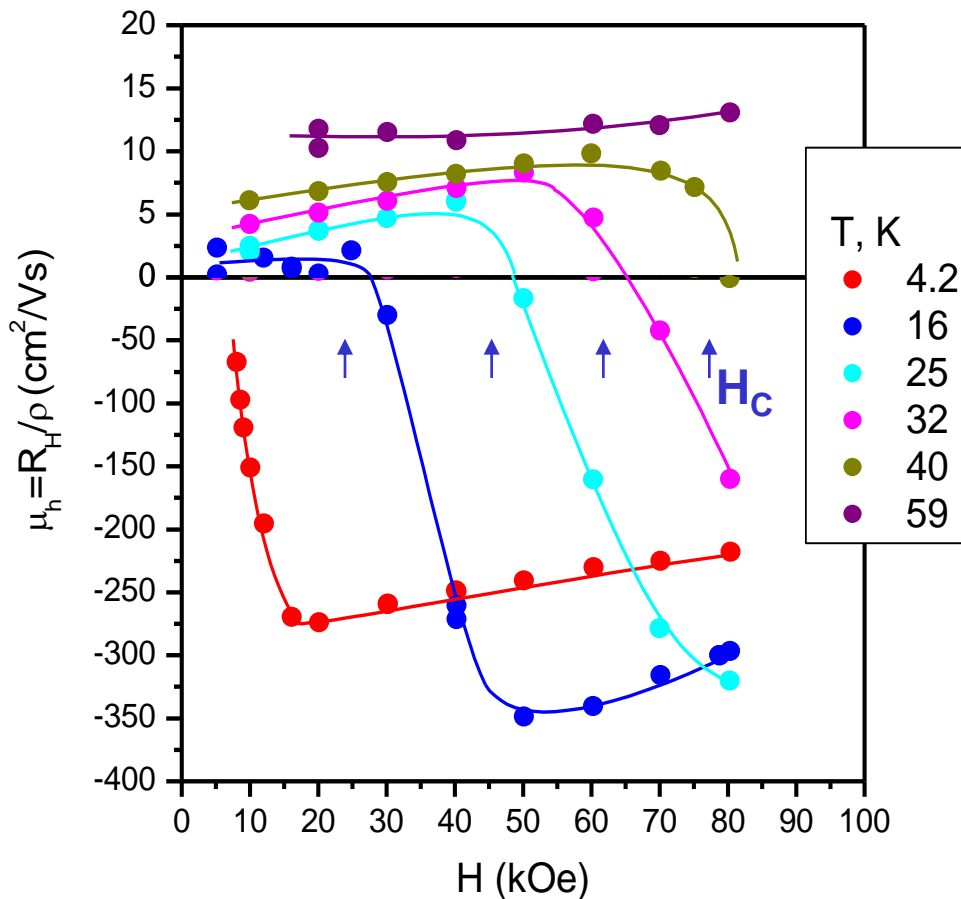
возможные термоэлектрические приложения ?!!





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 ($T > T_C$)

$H < H_C$: $R_H(70 \text{ кЭ}) \sim +0.5 \div 0.6 \text{ см}^3/\text{Кл}$,
 $\mu_H \sim 2 \div 13 \text{ см}^2/\text{Вс}$
 $H > H_C$: $R_H(70 \text{ кЭ}) \sim -0.1 \text{ см}^3/\text{Кл}$
 $\mu_H \sim 250 \div 350 \text{ см}^2/\text{Вс}$ сравнима
 с $\mu_H \sim 400 \div 600 \text{ см}^2/\text{Вс}$ в EuB_6

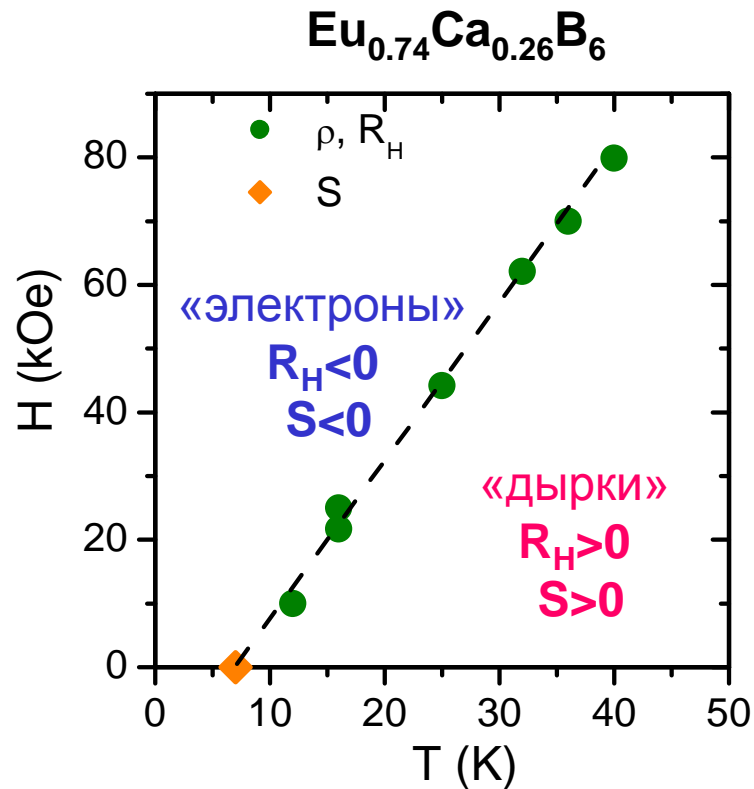
A. Perrucchi et al.,
 PRL **92** (2004) 067401

для $\text{Eu}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{B}_6$ частота релаксации
 $\Gamma \sim 18\text{-}85 \text{ см}^{-1}$ (4.2-20K)



• эффективная масса носителей заряда
 в $\text{Eu}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{B}_6$ $m_{\text{eff}} = eh/(\Gamma \mu_H)$
 $H < H_C$: дырки $m_{\text{eff}} \sim 200 m_0$
 $H > H_C$: электроны $m_{\text{eff}} \sim 4\text{-}13 m_0$

Спин-поляронные эффекты ???!!!



Eu_{1-x}Ca_xB₆

- ◆ Обнаружен концентрационный переход металл-диэлектрик при $x_{MI} \sim 0.2$
- ◆ Усиление эффекта КМС до значений $\Delta\rho/\rho(H) \sim 7 \cdot 10^5$
- ◆ Перенормировка эффективной массы носителей заряда в парамагнитной фазе
 EuB₆: $m_{eff} \sim 15-30m_0$
 Eu_{0.74}Ca_{0.26}B₆: $m_{eff} \sim 4-13m_0$
- ◆ Модель двойного обмена не объясняет изменение типа проводимости

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

