

# Термоэлектрические свойства манганита $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ при сверхвысоких давлениях до 20 ГПа

Д. П. Козленко, С. В. Овсянников<sup>+</sup>, В. В. Щенников<sup>+</sup>, В. И. Воронин<sup>+</sup>, Б. Н. Савенко

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

<sup>+</sup> Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18 января 2007 г.

Измерены барические зависимости термоэдс и электросопротивления манганита  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  в интервале давлений 0–20 ГПа при комнатной температуре. В диапазоне давлений 0–3 ГПа наблюдалось возрастание абсолютной величины термоэдс, а при более высоких давлениях – ее уменьшение, при этом электросопротивление уменьшалось во всем исследуемом диапазоне давлений. Установлено, что причинами наблюдаемого поведения термоэлектрических свойств  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ , нетипичного для большинства диэлектриков и полупроводников с однозонной монополярной проводимостью в отсутствие фазовых переходов и сопровождающегося изменением знака барического коэффициента термоэдс, является конкурирующее влияние закрытия энергетической щели, определяемой энергией активации термоэдс, и барического уширения  $d$ -зон. В рамках модели двойного обмена анализируется взаимосвязь между магнитными и термоэлектрическими свойствами манганитов под давлением. Обсуждаются причины значительного уменьшения барических коэффициентов температур перехода диэлектрик – металл и Кюри под давлением, экспериментально наблюдаемого в манганитах.

PACS: 62.50.+p, 75.25.+z, 75.47.Lx

**Введение.** Перовскитоподобные манганиты  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  (А – редкоземельный, А' – щелочноземельный элементы) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от типа А-, А'-элементов и степени легирования  $x$ . Сильная корреляция магнитных, электронных и транспортных свойств манганитов приводит к их высокой чувствительности к внешним воздействиям – изменению температуры, приложению магнитных полей и высокого давления. Ярким примером является наблюдаемый в манганитах эффект колоссального магнетосопротивления, открывающий широкие перспективы их использования в устройствах хранения информации и датчиках магнитного поля [1, 2].

Магнитные свойства манганитов определяются балансом двух конкурирующих взаимодействий – двойного обмена, связанного с выигрышем в кинетической энергии за счет переноса делокализованных  $e_g$ -электронов в цепочках  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$  и способствующего ферромагнитному (ФМ) упорядочению магнитных моментов Mn, и антиферромагнитного (АФМ) сверхобмена между магнитными моментами Mn, сформированными локализованными  $t_{2g}$ -электронами [1–4]. При концентрациях  $0.2 < x < 0.5$  двойной обмен является, как правило, доминирующим взаимодействием, что приводит к переходу из парамагнитного диэлектрического в ферромагнитное металлическое состояние при температуре Кюри,

примерно равной температуре перехода диэлектрик-металл,  $T_C \approx T_{IM}$ . Наибольшие значения  $T_C$  ( $T_{IM}$ ) достигаются при концентрации  $x \sim 0.3$  [1, 2].

В манганитах с орторомбической кристаллической структурой сильное влияние на транспортные и магнитные свойства также оказывает электрон-фононное взаимодействие, связанное со статическим кооперативным ян-теллеровским искажением кислородных октаэдров. Оно приводит к формированию поляронов и дополнительной локализации носителей заряда [1].

Недавно в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  было обнаружено аномальное поведение температуры  $T_{IM}$  [5] и частоты фононной моды колебаний кислородных октаэдров с симметрией  $B_{2g}(1)$  [6] при высоких давлениях. В диапазоне давлений  $P < 5$  ГПа температура  $T_{IM}$  увеличивалась ( $dT_{IM}/dP \sim 15$  К/ГПа), а при более высоких давлениях ее барический коэффициент существенно уменьшался до  $dT_{IM}/dP \sim 2$  К/ГПа [5]. При давлениях  $P < 7.5$  ГПа наблюдалось возрастание частоты моды  $B_{2g}(1)$  с коэффициентом  $d\omega_{B_{2g}(1)}/dP \sim 1$  мэВ/ГПа, а при дальнейшем увеличении давления ее значение оставалось почти постоянным и слабо зависело от  $P$  [6]. Исследование кристаллической структуры  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  обнаружило изменение характера орторомбического искажения элементарной ячейки и ян-теллеровского искажения кислородных октаэдров при  $P \sim 6$  ГПа [7].

Также было установлено, что при высоких давлениях в  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  в области низких температур появляется новая АФМ фаза А-типа ( $T_N \sim 150$  К), которая сосуществует с исходной ферромагнитной фазой, при этом объемная доля АФМ фазы возрастает с увеличением давления [8].

Вследствие тесной взаимосвязи между магнитными, транспортными свойствами и структурными характеристиками манганитов, для выяснения механизмов необычного поведения температуры перехода диэлектрик – металл, фононных частот колебаний кислородных октаэдров и изменения типа магнитной структуры большой интерес представляет информация о влиянии высокого давления на термоэлектрические свойства. Электросопротивление манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  подробно исследовалось лишь в сравнительно небольшом интервале давлений до 1.5 ГПа [9, 10]. В работе [7] для определения характера барической зависимости  $T_{IM}$  были измерены температурные зависимости электросопротивления при давлениях до 15 ГПа, однако их детальный анализ не проводился. По сравнению с электросопротивлением, термоэдс является более чувствительной характеристикой электронной структуры вблизи энергии Ферми. Однако влияние высокого давления на термоэдс манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ранее не исследовалось. В настоящей работе исследованы термоэлектрические свойства манганита  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  при сверхвысоких давлениях до 20 ГПа.

**Описание эксперимента.** Процедура приготовления поликристаллических образцов  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  подробно описана в [8]. Барические зависимости термоэдс  $S(P)$  и электросопротивления  $R(P)$  микрообразцов ( $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.05$  мм) измеряли в камерах высокого давления с наковальнями из проводящих синтетических алмазов [11–14]. Для измерения сопротивления использовался двухконтактный метод, который в предыдущих исследованиях показал хорошее согласие с результатами, полученными при использовании 4-х прижимных контактов [11–14]. Альтернативные методы исследования термоэдс в камерах со сжимаемой капсулой [15], а также в прозрачных алмазных наковальнях с имплантированными контактами [16] пока ограничены диапазоном гидростатических давлений до 10–12 ГПа. Давление в сжимаемой прокладке из литографского камня определяли с помощью градуировочных зависимостей, построенных по регистрации фазовых превращений в реперных веществах ZnSe, CdTe и др. с погрешностью 10 % [11–14]. Для создания градиента температур одну наковальню нагревали. С помощью

термопар измеряли температуры в фиксированных точках наковален. Измерения проводили с помощью автоматизированной установки, позволяющей одновременно регистрировать значения давления, разности температур, термоэлектрического сигнала, сжатие образца и другие параметры эксперимента [14]. Погрешности определения  $S(P)$  и  $R(P)$  не превышали 20 и 5% соответственно. Изменение размеров образца при сжатии не учитывали. Точность определения термоэдс контролировалась по измерениям свинца марки “ОСЧ”, термоэдс которого близка к нулю,  $S \sim -1.27$  мкВ/К [17].

**Полученные результаты и обсуждение.** При нормальном давлении термоэлектрические свойства соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  исследовались в [9, 10, 18, 19]. Было установлено, что температурные зависимости электросопротивления и термоэдс в парамагнитной фазе имеют активационный характер и могут быть описаны в модели прыжковой проводимости поляронов малого радиуса по локализованным состояниям. Отрицательный знак  $dS/dT$  свидетельствовал о дырочном характере проводимости. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс могут быть представлены в виде [20]

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a^R}{kT}\right), \quad (1)$$

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_a^S}{kT} + A_0\right), \quad (2)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $e$  – модуль заряда электрона,  $E_a^R$  и  $E_a^S$  – энергии активации проводимости и термоэдс,  $A_0$  – параметр, характеризующий процессы рассеяния носителей заряда. Значения энергий активации проводимости и термоэдс при нормальном давлении, полученные в [18] с помощью уравнений (1) и (2), составили  $E_a^R = 100$  и  $E_a^S = 8$  мэВ. Значительная разница между этими величинами обусловлена прыжковым характером проводимости по локализованным состояниям с энергией активации прыжка  $W = E_a^R - E_a^S = 92$  мэВ. Разница между  $E_a^R$  и  $E_a^S$  может быть также вызвана одновременным наличием электронного и дырочного вкладов в проводимость, но в манганитах биполярная проводимость в парамагнитной области не наблюдалась [18].

С повышением давления происходит монотонное уменьшение электросопротивления  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  (рис.1). В то же время полученная зависимость термоэдс от давления имеет немонотонный характер (рис.2). Начальная величина термоэдс, измеренная в камере высокого давления  $S \sim -7(2)$  мкВ/К, согласуется со значениями, определенными при нормальном давлении в [18, 19].

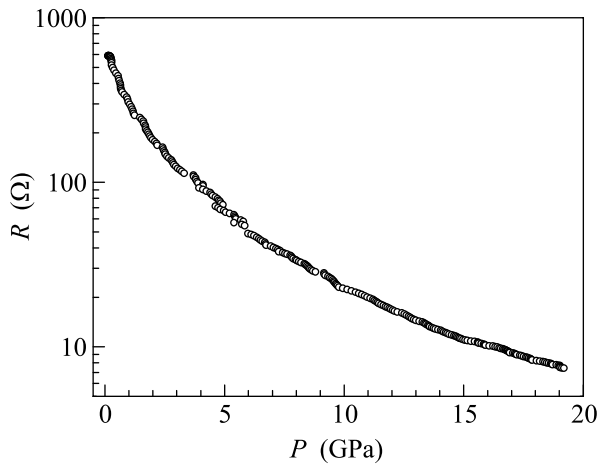


Рис.1. Барическая зависимость электросопротивления  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  при  $T = 295$  К

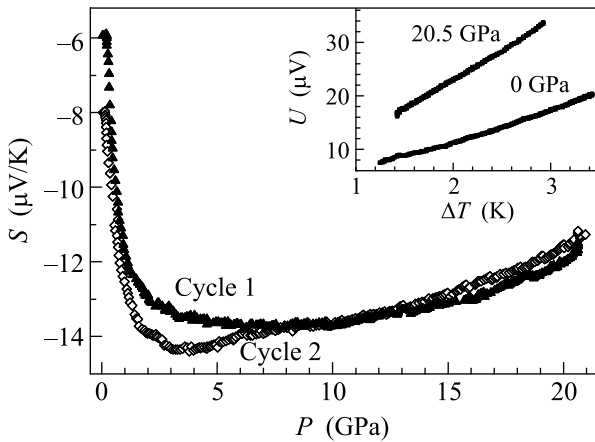


Рис.2. Барические зависимости термоэдс образца  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  при  $T = 295$  К, измеренные при повышении давления для двух последовательных циклов изменения  $P$ . На вставке показаны зависимости термоэлектрического сигнала от разности температур для цикла 1 при  $P = 0$  и 20.5 ГПа

При повышении  $P$  абсолютная величина  $S$  сперва увеличивалась, а затем в области давлений выше 3 ГПа барический коэффициент термоэдс  $dS/dP$  менял знак. В области давлений 4–15 ГПа как абсолютная величина термоэдс, так и электросопротивление уменьшались (рис.1, 2).

Из полученных экспериментальных данных (рис.1) можно оценить значения производной  $d(\ln R)/dP = (1/R_0)(dR_0/dP) + (1/kT)(dE_a^R/dP) \approx -0.6 \text{ ГПа}^{-1}$  для области давлений ( $P < 2.5 \text{ ГПа}$ ) и  $d(\ln R)/dP = -0.1 \text{ ГПа}^{-1}$  для области высоких давлений  $P > 10 \text{ ГПа}$ . В области давлений 0–1.5 ГПа значение  $dE_a^R/dP$  для манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  составляет  $\approx -6 \text{ мэВ/ГПа}$

[7, 9, 10], то есть второе слагаемое в  $d(\ln R/dP)$  примерно равно  $-0.2 \text{ ГПа}^{-1}$ . Сравнительно большая абсолютная величина  $d(\ln R/dP)$  при малых  $P$  обусловлена уменьшением как коэффициента  $R_0$ , так и  $E_a^R$ . Предполагая, что основной вклад при высоких  $P > 10 \text{ ГПа}$  вносит только изменение  $E_a^R$ , можно оценить верхнюю границу величины  $dE_a^R/dP \sim -2.5 \text{ мэВ/ГПа}$ .

Согласно результатам структурных исследований [7, 8], в  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  не наблюдается фазовых переходов в области давлений, где происходит изменение барического коэффициента термоэдс. Перехода диэлектрик – металл под давлением также не происходит. В манганитах в парамагнитной области преобладающий вклад в проводимость вносят только носители заряда  $d$ -зон [9, 10, 18, 19]. Для выявления причин немоного барического поведения термоэдс, нетипичного для большинства диэлектриков и полупроводников с однозонной монополярной проводимостью в отсутствие фазовых переходов, представим выражение (2) для случая поляронной проводимости в виде [20, 21]

$$S = -\frac{k}{e} \left( \ln \left( \frac{N_P}{N_V} \right) + C \right), \quad (3)$$

где  $N_P$  – концентрация подвижных поляронов,  $N_V = 2(2\pi m_h^* kT/h^2)^{3/2}$ ,  $m_h^*$  – эффективная масса дырки в недеформированной решетке,  $h$  – постоянная Планка, значение константы  $C$  определяется параметрами рассеяния носителей заряда. С помощью выражения (3) можно оценить относительное изменение концентрации поляронов с повышением давления (рис. 3), предполагая, что значения  $m_h^*$  и  $C$  слабо зависят от  $P$ . Как видно из рис.3, в области малых давлений  $P < 1.5 \text{ ГПа}$  происходит заметное увеличение концентрации поляронов, соответствующее возрастанию абсолютной величины термоэдс. Данный эффект становится существенно менее выражен при давлениях 1.5–5 ГПа, а при более высоких давлениях 5–10 ГПа концентрация поляронов остается почти неизменной. Дальнейшее увеличение давления приводит к уменьшению концентрации поляронов (рис.3). Такое поведение можно качественно объяснить наличием двух конкурирующих факторов. В области малых давлений определяющий вклад в формирование барической зависимости  $N_P$  вносит существенное уменьшение энергии активации термоэдс. Оценочное значение ее барического коэффициента, определенное из зависимости  $N_P(P)$  (рис.3) в соответствии с формулами (2), (3), составляет  $dE_a^S/dP \sim -1.8 \text{ мэВ/ГПа}$ . Следовательно, с учетом исходного значения  $E_a^S = 8 \text{ мэВ}$  при  $P = 0$  можно предполо-

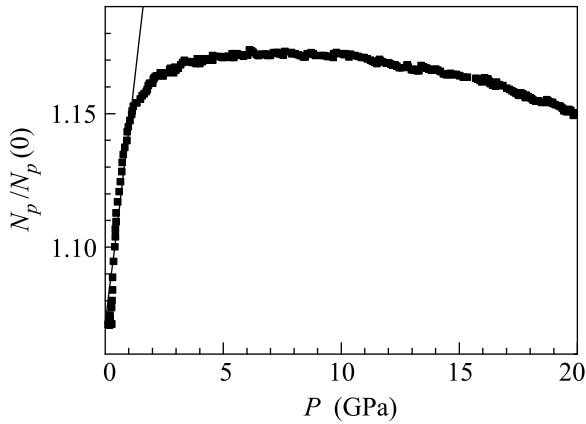


Рис.3. Барическая зависимость концентрации подвижных поляронов малого радиуса, отнормированная на значение при  $P = 0$  (по данным цикла 1 измерения термоэдс)

жить, что с повышением давления до  $P \sim 4.5$  ГПа энергия активации термоэдс уменьшится до нуля, и концентрация поляронов при более высоких давлениях будет определяться только барическим уширением  $d$ -зон. В рамках модели жестких зон в приближении свободных электронов [22, 23] можно оценить вклад этого фактора в барический коэффициент термоэдс:  $(1/S)dS/dP = -5/3\beta \approx -0.01$  ГПа $^{-1}$  с учетом значения объемной сжимаемости  $\beta$  из [7]. Данная оценка сравнима с экспериментальной величиной  $(1/S)dS/dP = -0.02$  ГПа $^{-1}$ .

Поскольку проводимость в  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  носит прыжковый характер, энергии активации проводимости и прыжка остаются отличными от нуля в исследуемом интервале давлений, поэтому перехода диэлектрик – металл при комнатной температуре не наблюдается.

В рамках модели двойного обмена для манганитов существует прямая взаимосвязь между температурой перехода диэлектрик – металл  $T_{IM}$  (которая примерно равна температуре Кюри) и шириной зоны носителей заряда  $W$ , и в приближении сильного внутриатомного обменного взаимодействия ( $J_H \gg W$ ) [24]

$$T_C \approx T_{IM} \propto W. \quad (4)$$

В случае отсутствия ян-теллеровских искажений кислородных октаэдров ширина зоны носителей заряда определяется интегралом переноса  $e_g$ -электронов в цепочках  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$  и зависит от средней величины длины связи Mn-O  $l$  и угла Mn-O-Mn  $\phi$  как  $W = W_0 \sim \cos^2 \phi / l^{3.5}$  [25, 26]. Рассчитанное с использованием данных [27] увеличение ширины зоны за счет вариации только структур-

ных параметров в диапазоне высоких давлений 0–4.5 ГПа составляет около 4%, что соответствует величине  $(dT_C/dP)_0 \sim 2$  К/ГПа. Наличие статических кооперативных ян-теллеровских искажений кислородных октаэдров приводит к образованию поляронов и эффективному изменению ширины зоны [28],  $W \sim W_0 \exp(-\gamma E_{JT}/h\omega)$ . Здесь  $E_{JT}$  – энергия связи полярона ( $1/2E_{JT} \sim E_a^R$  [29]),  $\omega$  – характерная частота фононных мод, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров,  $\gamma$  – параметр, характеризующий силу электрон-фононного взаимодействия. С помощью структурных данных [27], данных рамановской спектроскопии [6], значения  $\gamma \sim 0.5$  [30] и оценочных значений  $dE_a^R/dP \sim -6$  мэВ/ГПа в области малых давлений  $P < 1.5$  ГПа и  $dE_a^R/dP \sim -2.5$  мэВ/ГПа для больших  $P > 10$  ГПа, можно оценить величины  $dT_{IM}/dP \sim 16$  К/ГПа ( $P < 1.5$  ГПа) и  $dT_{IM}/dP \sim 7$  К/ГПа ( $P > 10$  ГПа). Результаты данного расчета качественно согласуются с наблюдаемой экспериментально тенденцией к существенному уменьшению  $dT_{IM}/dP$  в области больших давлений. По-видимому, такое поведение связано в основном с изменением барического коэффициента энергии связи поляронов  $dE_{JT}/dP \approx 2dE_a^R/dP$ . В области малых давлений оценочное значение хорошо согласуется с экспериментальным 16 К/ГПа, в то же время в области больших давлений оценка несколько превышает экспериментальное значение 2 К/ГПа. Для более точного определения  $dE_{JT}/dP$  необходимо проведение температурных измерений термоэлектрических свойств, что является очень трудоемкой задачей в диапазоне давлений выше 2 ГПа и не представлялось возможным в данной работе.

**Заключение.** Результаты настоящей работы показывают, что барическое поведение термоэлектрических свойств манганита  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  имеет принципиально различный характер в области больших и малых давлений, о чем свидетельствует изменение знака барического коэффициента термоэдс  $dS/dP$  при  $P \sim 3$  ГПа. Данный эффект связан с наличием двух конкурирующих факторов – уменьшением изначально малой величины энергии активации термоэдс до нулевого значения, вызывающим возрастание концентрации носителей заряда, и уширением  $d$ -зон, приводящим к ее уменьшению. При этом, поскольку проводимость имеет поляронный характер и энергии активации электросопротивления и прыжка поляронов остаются отличными от нуля в исследуемом интервале давлений до 20 ГПа, перехода диэлектрик – металл при комнатной температуре не наблюдается. В рамках модели двойного обмена установлено, что значительное изменение барического коэффи-

циента температуры перехода диэлектрик – металл (или температуры Кюри) в области больших давлений обусловлено существенным уменьшением барического коэффициента энергии связи поляронов под давлением.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект #04-02-16178).

1. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
2. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
3. P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
4. P.-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
5. P. Postorino, A. Congeduti, P. Dore et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 175501 (2003).
6. A. Congeduti, P. Postorino, E. Caramagno et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1251 (2001).
7. C. Meneghini, D. Levy, S. Mobilio et al., *Phys. Rev. B* **65**, 012111 (2001).
8. Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов, В. И. Воронин и др., *Письма в ЖЭТФ* **82**, 501 (2005).
9. M. F. Hundley and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. B* **55**, 11511 (1997).
10. H. Y. Hwang, T. T. M. Palstra, S.-W. Cheong, and V. Batlogg, *Phys. Rev. B* **52**, 15046 (1995).
11. И. М. Пидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, *ФТП* **16**, 958 (1983).
12. С. В. Овсянников, В. В. Щенников, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 41 (2004).
13. С. В. Овсянников, В. В. Щенников, А. Мисюк, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 459 (2004).
14. V. V. Shchennikov, S. V. Ovsyannikov, A. Y. Derevskov, and V. V. Shchennikov, Jr., *J. Phys. Chem. Sol.* **67**, 2203 (2006).
15. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and N. M. Uliyanitskaya, *High Temp. – High. Pres.* **5**, 261 (1973).
16. D. A. Polvani, J. F. Meng, M. Hasegawa et al., *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3586 (1999).
17. R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, Taylor and Francis, London, 1972.
18. T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez et al., *Phys. Rev. B* **56**, 5104 (1997).
19. R. Mahendrian, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri et al., *Phys. Rev. B* **53**, 3348 (1996).
20. Н. Мотт, Э. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, М.: Мир, 1982. [N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic processes in noncrystalline materials*, Oxford University Press, Oxford, 1979].
21. С. И. Вечерский, Н. Н. Баталов, Н. О. Есина, Г. Ш. Шехтман, *ФТТ* **45**, 1569 (2003).
22. А. С. Панфилов, И. В. Свечкарёв, *Влияние давления на магнитные свойства d- и f-металлов, их сплавов и соединений*, вып. 2, Физика и техника высоких давлений, Киев, Наукова Думка, 1980, с. 59–64.
23. V. Heine, *Phys. Rev.* **153**, 673 (1967).
24. N. Furukawa, In: *Physics of Manganites*, Eds. T. A. Kaplan and S. D. Mahanti, Kluwer Academic/Plenum Publ., New York, 1999, p. 1–38.
25. W. A. Harrison, *The Electronic Structure and Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, CA, 1980.
26. V. Laukhin, J. Fontcuberta, J. L. Garcia-Munoz, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **56**, R10009 (1997).
27. Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов, В. И. Воронин и др., *Письма в ЖЭТФ* **82**, 501 (2005).
28. J. Fontcuberta, V. Laukhin, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **60**, 6266 (1999).
29. D. P. Kozlenko and B. N. Savenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 9031 (2004).
30. G. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, *Nature* **381**, 676 (1996).