Термоэлектрические свойства манганита Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃ при сверхвысоких давлениях до 20 GPa

© Д.П. Козленко, С.В. Овсянников*, В.В. Щенников*, Ζ. Jirák**, Б.Н. Савенко

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская обл., Россия * Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия ** Institute of Physics, 16253 Prague, Czech Republic E-mail: denk@nf.jinr.ru (Поступила в Редакцию 28 ноября 2005 г.)

Измерены барические зависимости термоэдс и электросопротивления манганита $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ в интервале давлений 0–20 GPa при комнатной температуре. Зависимость термоэдс от давления имеет немонотонный характер — ее абсолютное значение увеличивается в диапазоне сравнительно небольших давлений P < 5 GPa и уменьшается при более высоких давлениях, при этом электросопротивление уменьшается во всем исследуемом интервале давлений. Значение давления, соответствующее изменению знака барического коэффициента dS/dP, близко к величине, при которой в $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ наблюдается магнитный фазовый переход в области низких температур. Обсуждается взаимосвязь между особенностями барического поведения термоэдс и изменениями магнитной и кристаллической структуры $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ при высоких давлениях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-02-16879 и 04-03-16178) и INTAS (Ref. N 03-55-629).

PACS: 72.15.Jf, 72.10.Bg

1. Введение

Перовскитоподобные манганиты $A_{1-x}A'_x MnO_3$ (A — редкоземельный, A' — щелочноземельный элементы) проявляют небольшое разнообразие физических свойств в зависимости от типа элементов A, A' 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 эффект колоссального магнетосопротивления, наблюдаемый в манганитах [1].

Особый интерес представляют соединения, которые проявляют эффекты пространственного зарядового упорядочения ионов $Mn^{3+}: Mn^{4+}$ при соотношении их концентрации, отличном от идеального 1:1, и в которых присутствует фазовое расслоение, характеризуемое сосуществованием областей с антиферромагнитным (АФМ) и ферромагнитным (ФМ) упорядочением при низких температурах. Таким соединением является, например, (La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, 0.6 < y < 1 [2,3].

Недавно пространственное зарядовое упорядочение ионов $Mn^{3+}: Mn^{4+}$ было обнаружено в манганитах, легированных щелочными элементами — $Pr_{1-x}Na_xMnO_3$ ($Pr_{1-x}Na_x[(Mn^{3+})_{1-2x}(Mn^{4+})_{2x}]O_3$), x > 0.2-0.25 [4]. В нормальных условиях эти соединения имеют орторомбическую кристаллическую структуру (пространственная группа *Pnma*) и являются парамагнитными диэлектриками. С понижением температуры при $T_{CO} = 215$ К в

них наблюдается электронный фазовый переход, связанный с зарядовым упорядочением ионов $Mn^{3+}: Mn^{4+}$, а при $T_N = 175 \,\mathrm{K}$ происходит переход в АФМ состояние так называемого псевдо-СЕ типа, для которого характерно наличие двух магнитных подрешеток с векторами распространения $q_1 = (0 \ 0 \ 1/2)$ и $q_2 = (1/2 \ 0 \ 1/2)$, образованных ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно [4]. Помимо основного АФМ состояния псевдо-СЕ типа при $T < 60 \,\mathrm{K}$ в $\mathrm{Pr}_{0.8} \mathrm{Na}_{0.2} \mathrm{MnO}_3$ также появляются разупорядоченные ферромагнитные кластеры, наличие которых приводит к формированию состояния спинового стекла, на которое приходится около 10% от объема образца. Воздействие внешнего давления $P > P_{tr} \approx 3$ GPa приводит к возникновению нового АФМ состояния А-типа $(T_N \approx 155 \,\mathrm{K})$, которое сосуществует с метастабильными ΦM областями ($T_{\rm C} \approx 180 \, {\rm K}$) и не обладает зарядовым упорядочением ионов Mn^{3+} : Mn^{4+} [5,6]. В большинстве известных случаев АФМ состояние А-типа характеризуется квазидвумерной металлической проводимостью [7], поэтому следует ожидать, что приложение высокого давления может привести к значительному изменению электронной структуры, транспортных и термоэлектрических свойств Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃.

Влияние высоких давлений на термоэлектрические свойства манганитов сравнительно мало изучено. При этом большинство исследований термоэдс проводилось в узком диапазоне давлений P < 2 GPa, а при более высоких давлениях исследовалось только поведение электросопротивления [8,9]. По сравнению с электросопротивление термоэдс является более чувстви-

тельной характеристикой электронной структуры вблизи энергии Ферми. Термоэдс манганитов, проявляющих пространственное зарядовое упорядочение ионов $Mn^{3+}: Mn^{4+}$ при соотношении их концентрации, отличной от идеального 1 : 1, ранее также изучалась лишь в диапазоне давлений P < 1.3 GPa [10]. В настоящей работе исследованы термоэлектрические свойства манганита $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ при сверхвысоких давлениях до 20 GPa.

2. Методика эксперимента

Процедура приготовления поликристаллических образцов Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃ подробно описана в [4,5]. Барические зависимости термоэлс S(P) и электросопротивления R(P) микрообразцов (~ $0.2 \times 0.2 \times 0.05$ mm) измеряли в камерах высокого давления с наковальнями из проводящих синтетических алмазов [11-13]. Для измерения сопротивления использовался двухконтактный метод. Альтернативные методы исследования термоэдс в камерах со сжимаемой капсулой [14], а также в прозрачных алмазных наковальнях с имплантированными контактами [15] пока ограничены диапазоном гидростатических давлений до 12 GPa. 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% [11–13]. Для создания градиента температур одну наковальню нагревали. С помощью термопар измеряли температуры в фиксированных точках наковален [11-13]. Измерения проводили с помощью автоматизированной установки, позволяющей одновременно регистрировать значения давления, разности температур, термоэлектрического сигнала, сжатие образца и другие параметры эксперимента. 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, $S \approx -1.27 \,\mu V/K$ [16].

3. Полученные результаты и их обсуждение

При нормальном давлении термоэлектрические свойства соединений $Pr_{1-x}Na_xMnO_3$ исследовались в [4]. Было установлено, что температурные зависимости электросопротивления и термоэдс имеют активационный характер, типичный для манганитов в диэлектрической фазе, и могут быть описаны в модели прыжковой проводимости поляронов малого радиуса по локализованным состояниям. Температурные зависимости электросопротивления и термоэдс могут быть представлены



Рис. 1. Барические зависимости термоэдс образца $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ при T = 295 K, измеренные при повышении давления для двух последовательных циклов изменения P. На вставке показаны зависимости термоэлектрического сигнала от разности температур для цикла I при P = 0 и 18.8 GPa.

в виде [17]

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

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

где k — константа Больцмана, e — модуль заряда электрона, E_a^R и E_a^S — энергии активации проводимости и термоэдс, A — параметр, характеризующий процессы рассеяния носителей заряда. Из анализа данных [4] с помощью уравнений (1) и (2) можно оценить энергии активации проводимости и термоэдс при нормальном давлении, $E_a^R = 175$ и $E_a^S = 13$ meV. Значительная разница между этими значениями обусловлена прыжковым характером проводимости по локализованным состояниям с энергией активации прыжка $W = E_a^R - E_a^S = 162$ meV. Разница между E_a^R и E_a^S может быть также вызвана одновременным наличием электронного и дырочного вкладов в проводимость, но в манганитах биполярной проводимости в парамагнитной области не наблюдалось [4].

Полученная в наших экспериментах зависимость термоэдс от давления в $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ носит немонотонный характер (рис. 1), отражающий происходящие изменения в электронной структуре. Начальное значение термоэдс, $S \approx -12 \mu V/K$ (среднее для двух последовательных циклов измерений), близко к величине $-10.5 \mu V/K$, определенной при нормальном давлении в [4]. Характерными особенностями барической зависимости термоэдс являются смещение ее величины в область более отрицательных значений при давлениях P < 5 GPa и изменение знака барического коэффициента dS/dP при более высоких давлениях (рис. 1); последняя



Рис. 2. Барическая зависимость электросопротивления $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ при T = 295 K, нормированная на значение R_0 , измеренное при нормальном давлении. Сплошная и штриховая линии — интерполяция экспериментальных данных экспоненциальными функциями в диапазоне давлений 0-3 GPa и 5-20 GPa соответственно.



Рис. 3. Параметрическая зависимость термоэдс (цикл I) от электросопротивления в области давлений 8–20 GPa при T = 295 K. Сплошная линия — интерполяция экспериментальных данных функцией $y = A \ln x + B$.

особенность коррелирует с изменением характера барической зависимости электросопротивления в той же области давлений (рис. 2). В работе [10] для близкого по свойствам соединения $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ также наблюдалось смещение величины термоэдс в область более отрицательных значений при комнатной температуре с возрастанием давления до 1.3 GPa.

Пренебрегая несущественным линейным вкладом в электросопротивление от сжатия образца, на основе экспериментальных данных (рис. 2) можно оценить значения производной $d(\ln R/dP) = (1/R_0)(dR_0/dP) + (1/kT)(dE_a^R/dP) \approx -4$ для области малых давлений (P < 3 GPa) и -0.2 для области больших давлений

(P > 5 GPa). Значение dE_a^R/dP для близких по составу манганитов La_{1-x}Ca_xMnO₃ [8,18] и Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ [9] составляет -5 - 10 meV/GPa, т.е. второе слагаемое в $d(\ln R/dP)$ имеет величину порядка -0.2 - -0.4, сравнимую с наблюдаемым значением в области больших давлений. Это свидетельствует о том, что большая абсолютная величина $d(\ln R/dP)$ в области малых давлений обусловлена сильным уменьшением коэффициента R_0 , а в области больших давлений давлений R_0 меняется сравнительно слабо. Аналогичный вывод можно сделать и на основе анализа данных температурных зависимостей электросопротивления La_{0.75}Ca_{0.25}MnO₃, свидетельствующего о значительном уменьшении R_0 в области малых давлений (P < 5 GPa), и его некотором увеличении в области болести болести болести

В области давлений $P = 8 - 20 \, \text{GPa}$ уменьшение абсолютной величины термоэдс коррелирует с уменьшением электросопротивления (рис. 3). Линейный характер параметрической зависимости $S(\ln(R/R_0))$ (рис. 3) в соответствии с формулами (1) и (2) свидетельствует о согласованном уменьшении энергий активации и их почти постоянном отношении $E_a^S/E_a^R \approx 0.032$ в этом диапазоне давлений. Величина этого отношения, определенная при P = 0, имеет несколько большее значение 0.074 [4]. Полученные значения E_a^S/E_a^R и $d(\ln R/dP) \approx (1/kT)(dE_a^R/dP)$ в области больших давлений позволяют оценить барический коэффициент $dE_a^S/dP \approx -0.16 \,\mathrm{meV/GPa}$. Малость этой величины согласуется с результатами исследования термоэдс Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ [10], где не наблюдалось заметных изменений E_a^S в диапазоне давлений 0–1.3 GPa, а также с отсутствием перехода в металлическое состояние в Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃ в исследуемом диапазоне давлений до 20 GPa при комнатной температуре. Уменьшение характерных энергетических щелей E_a^S , E_a^R в $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ коррелирует с уменьшением межатомных расстояний Мп-О и степени статического кооперативного янтеллеровского искажения кислородных октаэдров, а также с увеличением межатомных углов Mn-O-Mn, наблюдающихся в манганитах $Pr_{1-x}Na_xMnO_3$ при высоких давлениях [5,6].

Для интерпретации полученных результатов воспользуемся следующим выражением для барической зависимости термоэдс [19]:

$$d(\ln S)/d(\ln V) = -d(\ln h)/d(\ln V) + d(\ln q)/d(\ln V), \quad (3)$$

где V — объем; h — приведенный химический потенциал; $q = -d(\ln R)/d(\ln E)$ — величина, определяемая электронной структурой; E — энергия носителей заряда. Поскольку $d(\ln V) = -\beta dP$, где β — объемная сжимаемость, формулу (3) можно записать в виде

$$(1/S)dS/dP = -(1/h)dh/dp + (1/q)dq/dP.$$
 (4)

Величина (1/S)dS/dP характеризует барическое поведение абсолютной величины термоэдс, ее значение в области малых давлений P < 4 GPa равно 0.15, а в области P > 7 GPa оно составляет -0.03. Для вырожденной статистики носителей заряда в рамках модели жестких зон второй член в выражении (4) равен нулю [19], а первый член равен $(2/3)\beta \approx 0.004$ (значение $\beta \approx 0.006$ GPa⁻¹ [6]), что по порядку величины значительно меньше экспериментально наблюдаемого.

Для невырожденного примесного полупроводника, каким является данный материал, приведенный химический потенциал примерно равен энергии активации термоэдс. Согласно сделанным выше оценкам, первый член в (4) положителен и имеет величину порядка 0.04, поэтому изменение барического коэффициента термоэдс обусловлено немонотонным барическим поведением второго члена. В выражении (1) $R_0 \sim \tau^{-1} \sim E^r$, где τ — время релаксации импульса и r — параметр рассеяния [19], поэтому

$$q \sim -r + d\left(E_a^R\right)/d(\ln E). \tag{5}$$

Для немагнитных полупроводников значение параметра r может изменяться от -1/2 для случая рассеяния на акустических фононах до 3/2 при рассеянии на заряженных центрах, но это обычно происходит при значительном снижении температуры [19]. При фиксированной температуре в отсутствие структурных и электронных фазовых переходов термоэдс и электросопротивление немагнитных полупроводников, как правило, монотонно меняются с ростом давления. Согласно результатам нейтронографических исследований [5,6], в соединениях $Pr_{1-x}Na_xMnO_3$ (x = 0.2, 0.25) не наблюдаются структурные фазовые переходы в области давлений, где происходит изменение барического коэффициента термоэдс. Несмотря на значительное уменьшение электросопротивления перехода в металлическое состояние в Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃ в исследуемом интервале давлений также не происходит. Поэтому на основе рассмотрения только описанных выше механизмов рассеяния нельзя объяснить наблюдаемые особенности барического поведения термоэдс Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃.

В магнитных полупроводниках существенную роль также играют процессы рассеяния носителей заряда на флуктуациях распределения магнитных моментов и связанных с ними флуктуациях обменных взаимодействий [20]. Манганиты являются электроннонеоднородными системами, где при температурах значительно выше точек ферромагнитного (антиферромагнитного) упорядочения $T_C(T_N)$ наблюдается формирование кластеров с ближним ФМ (АФМ) магнитным порядком, размеры которых составляют несколько параметров решетки [21-24]. Это связано с тем, что из-за сильного внутриатомного обменного взаимодействия интеграл переноса *e*_g электронов в цепочках Mn³⁺-O²⁻-Mn⁴⁺ максимален для параллельной ориентации магнитных моментов Mn, сформированных локализованными t_{2g} электронами, и его зависимость от угла между ними имеет вид $b = b_0 \cos(\theta/2)$ [25].

На возможную взаимосвязь между изменениями в механизме рассеяния на магнитных неоднородностях и

Физика твердого тела, 2006, том 48, вып. 9

немонотонно барическим поведением термоэдс указывает близость величины давления, при котором наблюдается изменение барического коэффициента термоэдс, и давления $P_{\rm tr} \approx 3 \, {\rm GPa}$ магнитного фазового перехода в $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$. При $P = P_{tr}$ в $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ в области низких температур наблюдается появление неоднородного магнитного состояния, в котором мезоскопические ФМ области сосуществуют с АФМ областями, обладающими магнитной структурой А-типа. Характерной особенностью АФМ структуры А-типа является наличие чередующихся ФМ плоскостей с антипараллельной ориентацией магнитных моментов Mn в соседних плоскостях, что приводит к квазидвумерному характеру металлической проводимости по ФМ плоскостям [7]. Формирование кластеров с характерным размером нескольких постоянных решетки, обладающих ФМ и АФМ ближним порядком в Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃, будет происходить и в парамагнитной области. ФМ кластеры и АФМ кластеры А-типа имеют различные типы характерных структурных искажений и поляризации е орбиталей, участвующих в процессе проводимости [21–24]. Наличие таких кластеров при $R > R_{\rm tr}$ будет приводить к изменению процессов рассеяния на магнитных неоднородностях в силу различного магнитного порядка в них и зависимости интеграла переноса e_g электронов в цепочках Mn³⁺-O²⁻-Mn⁴⁺ от угла между направлениями магнитных моментов. Следствием этого может являться немонотонное барическое изменение величины q и параметра рассеяния r, приводящее к изменению знака барического коэффициента термоэдс при $P > P_{tr}$. В области давлений P > 7 GPa наблюдается монотонное уменьшение абсолютной величины термоэдс и электросопротивления, что свидетельствует об отсутствии дальнейших изменений магнитной структуры Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃ и может быть объяснено уменьшением энергий активации термоэдс и электросопротивления.

4. Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что термоэлектрические свойства манганита Pro.8Na0.2MnO3 сильно отличаются в области сравнительно небольших давлений P < 5 GPa, где происходит увеличение абсолютной величины термоэдс, и при более высоких давлениях, где наблюдается ее уменьшение. При этом электросопротивление уменьшается во всем исследуемом интервале давлений до 20 GPa, однако перехода в металлическое состояние в Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃ при комнатной температуре не происходит. Близость величин давления, соответствующих изменению знака барического коэффициента dS/dP и появлению магнитного фазового перехода в Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO₃, указывает на тесную взаимосвязь немонотонного поведения термоэдс с изменениями магнитной структуры, приводящими к изменению процессов рассеяния носителей заряда на магнитных неоднородностях.

Можно предположить, что взаимосвязь между сменой знака барического коэффициента dS/dP и индуцированными давлением магнитными фазовыми переходами будет проявляться и в других манганитах, имеющих тип кристаллической и магнитной структуры, аналогичный $Pr_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$.

Список литературы

- [1] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. 344, 1 (2001).
- [2] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, N.A. Babushkina. Phys. Rev. B 64, 024 420 (2001).
- [3] Н.А. Бабушкина, Е.А. Чистотина, К.И. Кугель, А.Л. Рахманов, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. ФТТ 45, 480 (2003).
- [4] Z. Jirák, J. Hejtmánek, K. Knižek, E. Pollert, M. Dlouhá, S. Vratislav, R. Kuźel, M. Hervieu. J. Magn. Magn. Mater. 250, 275 (2002).
- [5] D.P. Kozlenko, V.P. Glazkov, Z. Jirák, B.N. Savenko. J. Magn. Magn. Mater. 267, 120 (2003).
- [6] D.P. Kozlenko, Z. Jirák, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko. J. Phys.: Condens. Matter 16, 5883 (2004).
- [7] J. Hejtmánek, E. Pollert, Z. Jirák, D. Sedmidubský, A. Strejc, A. Maignan, Ch. Martin, V. Hardy, R. Kužel, Y. Tomioka. Phys. Rev. B 66, 014426 (2002).
- [8] C. Meneghini, D. Levy, S. Mobilio, M. Ortolani, M. Nuñez-Reguero, A. Kumar, D.D. Sarma. Phys. Rev. B 65, 012111 (2001).
- [9] C. Qui, T. Tyson. Phys. Rev. B 70, 094409 (2004).
- [10] Е.С. Ицкевич, В.Ф. Крайденов, А.Е. Петрова. ФНТ **31**, 68 (2005).
- [11] И.М. Цидильковский, 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] L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, N.M. Uliyanitskaya. High Temp. — High. Pres. 5, 261 (1973).
- [15] D.A. Polvani, J.F. Meng, M. Hasegawa, J.V. Badding. Rev. Sci. Instrum. 70, 3586 (1999).
- [16] R.D. Barnard. Thermoelectricity in Metals and Alloys. Taylor and Francis, London (1972).
- [17] Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982).
- [18] B. Lorenz, A.K. Heilman, Y.S. Wang, Y.Y. Xue, C.W. Chu, G. Zhang, J.P. Franck. Phys. Rev. B 63, 144 405 (2001).
- [19] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг. Термоэлектродвижущая сила металлов. Металлургия, М. (1980).
- [20] Э.Л. Нагаев. УФН 166, 833 (1996).
- [21] Cz. Kapusta, P.C. Riedi, W. Kocemba, G.J. Tomka, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, M. Viret, J.M.D. Coey. J. Phys.: Condens. Matter 11, 4079 (1999).
- [22] М.Ю. Каган, М.И. Кугель. УФН 171, 577 (2001).
- [23] H. Kawano-Furukawa, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura. Phys. Rev. B 67, 174422 (2003).
- [24] Н.И. Солин, В.А. Казанцев, Л.Д. Фальковская, С.В. Наумов. ФТТ 47, 1826 (2005).
- [25] J.B. Goodenough. Prog. Solid State Chem. 5, 145 (1971).