

PACS: 72.20.-i, 75.47.Lx, 76.60.-k

В.А. Бородин<sup>1</sup>, В.Д. Дорошев<sup>1</sup>, В.И. Каменев<sup>1</sup>, А.С. Мазур<sup>1</sup>,  
Т.Н. Тарасенко<sup>1</sup>, А.И. Товстолыткин<sup>2</sup>, С.В. Труханов<sup>3</sup>

## ИЗМЕНЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{La}_x\text{MnO}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Институт магнетизма НАН Украины  
пр. Вернадского, 36б, г. Киев, 03680, Украина

<sup>3</sup>Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический  
центр НАН Беларуси по материаловедению»  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Статья поступила в редакцию 30 мая 2008 года

*Проведен анализ изменения транспортных свойств серии самодопированных манганитов лантана  $\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 1.0; 0.97; 0.94; 0.90$  и  $0.815$ ) при увеличении внешнего гидростатического давления. Обнаружено, что для образцов с  $x = 1.0; 0.97$  и  $0.94$  транспортные свойства при низких температурах определяются в основном эффектом спин-зависимого туннелирования носителей заряда. Для образцов с  $x = 0.90$  и  $0.815$  указанные свойства описаны в рамках простой перколяционной модели, параметры для расчета которой взяты из экспериментальных данных магнитных, транспортных и резонансных исследований. Установлено, что для образцов с  $x = 0.90$  и  $0.815$  при высоких давлениях основной причиной возрастания проводимости является не увеличение объема фазы, обладающей металлическим типом проводимости, а уменьшение величины удельного сопротивления данной фазы.*

### 1. Введение

Пристальный интерес к составам на основе манганита лантана  $\text{LaMnO}_3$  связан с тесной корреляцией магнитных, транспортных и структурных свойств [1–3]. Присущие исходному соединению свойства сильно изменяются при замещении ионов лантана на двухвалентные ионы редкоземельных металлов, что приводит к возникновению ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и обменного взаимодействия. Изменения валентности ионов  $\text{Mn}$  можно добиться, кроме легирования двухвалентными ионами, также изменением стехиометрии состава за счет вакансий в катионной подрешетке. Влияние внешних высоких гидростатических давлений на свойства самодопированных манганитов лантана

описано в работах [4,5]. В указанных работах увеличение проводимости образцов при наложении внешнего гидростатического давления связывается в основном с ростом объема проводящей фазы, при этом считается, что внутренние свойства фаз остаются неизменными.

Целью данной работы является объяснение особенностей температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  серии самодопированных манганитов  $\text{La}_x\text{MnO}_3$  с ростом нестехиометрии при нормальном и высоких давлениях.

## 2. Эксперимент

Серия поликристаллических образцов  $\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 1.0; 0.97; 0.94; 0.90$  и  $0.815$ ) синтезирована по стандартной керамической технологии. Магнитные, резонансные и транспортные свойства изучены в работе [6].

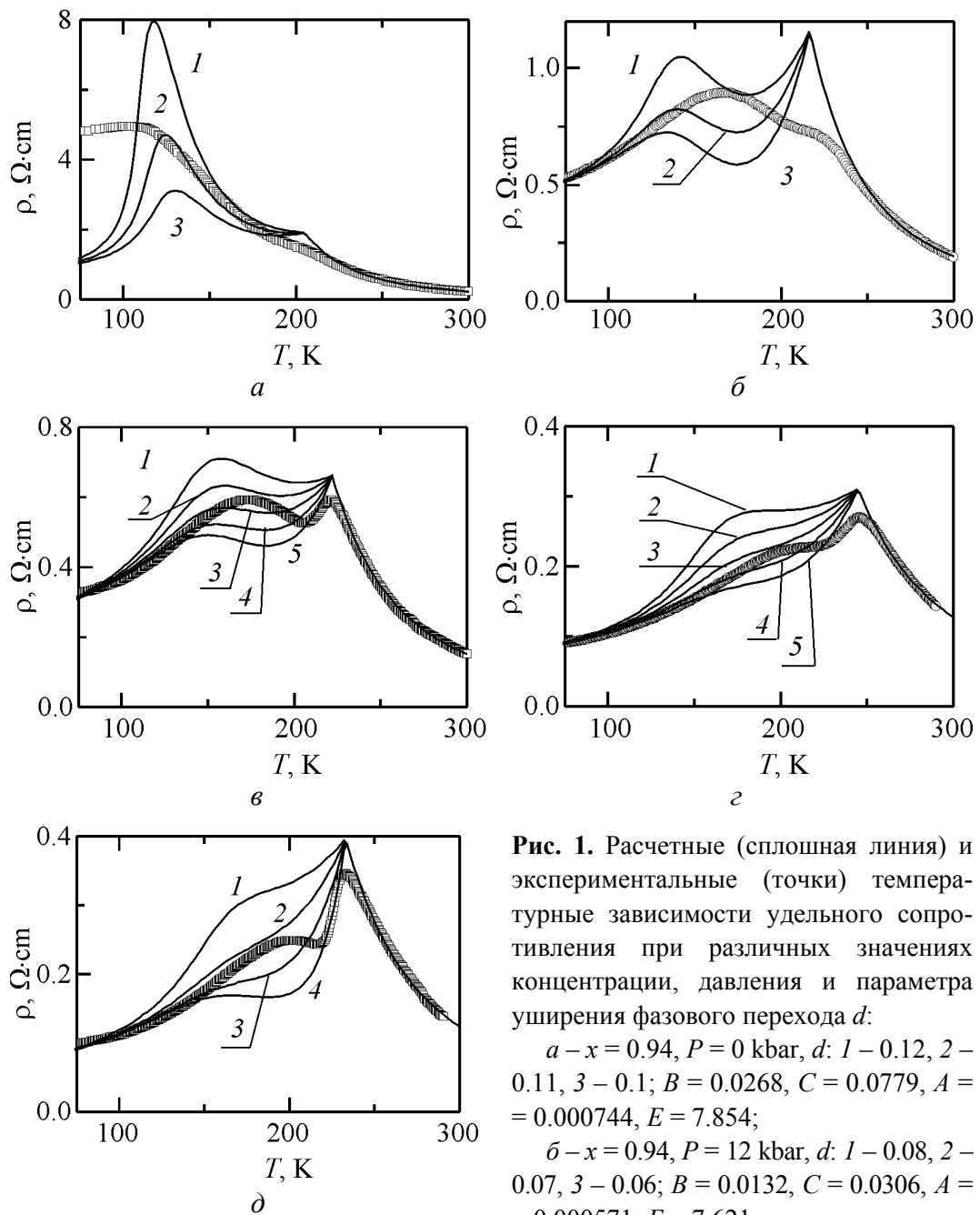
Поверхность излома исследованной серии образцов протестирована методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). С уменьшением содержания лантана эволюция микроструктуры образцов проявляется в росте среднего размера гранул от мезо- (менее  $1 \mu\text{m}$ ) до микроскопического (более  $2 \mu\text{m}$ ). Для  $x = 1.0$  и  $0.97$  наблюдаются отдельные зерна, часто с хорошо выраженной гранкой, поверхность соприкосновения которых мала. У образца с  $x = 0.94$  поверхность контакта отдельных зерен увеличивается, можно наблюдать некую «лабиринтную» структуру для линий тока. В микроструктуре образцов с  $x = 0.90$  и  $0.815$  уже можно выделить «бесконечные» пути для протекания тока. Такое поведение микроструктуры образцов, синтезированных при одинаковой температуре, можно объяснить, опираясь на выводы работы [7], облегчением диффузии ионов лантана, что является главным фактором, определяющим микроструктуру.

Форма зависимости  $\rho(T)$  плавно изменяется от активационной ( $x = 1; 0.97$ ) до хорошо выраженной двухпиковой ( $x = 0.90; 0.815$ ). Наложение высоких (до 12 kbar) давлений приводит к общему росту проводимости, а в случае ферромагнитного образца  $x = 0.94$  изменяет характер проводимости с полупроводникового на металлический.

На основании SEM-исследований мы можем предположить, что роль межгранульного туннелирования в транспортных свойствах синтезированных образцов будет ослабевать по мере уменьшения содержания лантана [8].

## 3. Результаты

Для описания экспериментальной зависимости  $\rho(T)$  в настоящей работе была использована теоретическая зависимость сопротивления двухфазной среды, полученная в рамках перколяционной модели и экспериментально проверенная на большом числе микроскопических бинарных сред в [9,10]. Зависимость [9] связывает результирующее удельное сопротивление среды  $\rho$  с удельными сопротивлениями двух фаз: ферромагнитной ( $\rho_f$ ) и парамагнитной ( $\rho_p$ ), их относительными объемами  $\varphi_f$  и  $\varphi_p$ , а также двумя параметрами – критическим объемом металлической (ферромагнитной) фазы  $\varphi_f^c$ , отвечающим перколяции, и коэффициентом формы



**Рис. 1.** Расчетные (сплошная линия) и экспериментальные (точки) температурные зависимости удельного сопротивления при различных значениях концентрации, давления и параметра уширения фазового перехода  $d$ :

$a - x = 0.94, P = 0 \text{ kbar}, d: 1 - 0.12, 2 - 0.11, 3 - 0.1; B = 0.0268, C = 0.0779, A = 0.000744, E = 7.854;$

$б - x = 0.94, P = 12 \text{ kbar}, d: 1 - 0.08, 2 - 0.07, 3 - 0.06; B = 0.0132, C = 0.0306, A = 0.000571, E = 7.621;$

$в - x = 0.90, P = 0 \text{ kbar}, d: 1 - 0.11, 2 - 0.10, 3 - 0.09, 4 - 0.08, 5 - 0.07; B = 0.0268, C = 0.0779, A = 0.000735, E = 6.801;$

$г - x = 0.90, P = 11 \text{ kbar}, d: 1 - 0.11, 2 - 0.10, 3 - 0.09, 4 - 0.08, 5 - 0.06; B = 0.0093, C = 0.0286, A = 0.000782, E = 5.988;$

$д - x = 0.815, P = 0 \text{ kbar}, d: 1 - 0.11, 2 - 0.09, 3 - 0.07, 4 - 0.05; B = 0.0071, C = 0.0315, A = 0.000692, E = 6.352$

диспергированных металлических включений  $L$  (форма металлических капель принята сферической, т.е.  $L = 1/3$ ).

В обозначениях [10] при  $\varphi_f + \varphi_p = 1, \rho_f \ll \rho_p$  это уравнение имеет вид

$$\frac{(1 - \varphi_f)(\rho^{1/g} - \rho_p^{1/g})}{\rho^{1/g} + k\rho_p^{1/g}} + \frac{\varphi_f(\rho^{1/g} - \rho_f^{1/g})}{\rho^{1/g} + k\rho_f^{1/g}} = 0, \quad (1)$$

где  $k = \frac{1 - \varphi_f^C}{\varphi_f^C}$ ;  $g = \frac{1 - \varphi_f^C}{1 - L}$ .

Для нахождения расчетной зависимости  $\rho(T)$  изученных образцов будем использовать экспериментальные зависимости  $\rho_f(T) = B + CT^2$  и  $\rho_p(T) = AT \exp(E/T)$  двух фаз (коэффициенты представлены на рис. 1), а также найденное экспериментально критическое значение  $\varphi_f^C$  [6], отвечающее перколяции в исследованной системе манганитов:

$$\varphi_f(T) = \varphi_f^0 \{1 - \exp[(T - T_C)/T_C d]\} \text{ при } T < T_C; \quad (2)$$

$$\varphi_f(T) = 0 \text{ при } T > T_C.$$

Здесь  $d$  – параметр, характеризующий ширину магнитного фазового перехода,  $d \ll 1$ . Этот параметр при расчете варьировался. Предельный объем ферромагнитной металлической фазы при низких температурах  $\varphi_f^0 = 0.25$ ; 0.43; 0.46; 0.49 и 0.46 соответственно при  $x = 1.0$ ; 0.97; 0.94; 0.90 и 0.815.

Для оценки коэффициентов  $B$  и  $C$  именно ферромагнитной фазы использовали асимптотическое выражение

$$\rho_f = \rho_f^{\exp} \left[ \frac{\varphi_f^0(1 + k) - 1}{k} \right]^g, \quad (3)$$

вытекающее из (2) при условии  $\rho_p \gg \rho$ , которое хорошо выполняется в области низких температур  $T < 140$  К для  $x = 0.815$  и 0.90. Поскольку для образца с  $x = 0.94$  не выполняется условие  $\rho_p \gg \rho$  при низких температурах и не соблюдается квадратичный закон для  $\rho(T)$ , невозможно восстановить зависимость  $\rho_f(T)$ . Поэтому в расчетах для этого образца использовали значения коэффициентов  $B$  и  $C$  ближайшего к нему образца с  $x = 0.90$ .

На рис. 1, в сопоставлены результаты расчета с экспериментальной зависимостью  $\rho(T)$  этого образца с  $x = 0.90$  при нормальном давлении. Видно, что расчетные зависимости при  $d = 0.09-0.1$  наиболее близки к экспериментальной в отношении как положения низкотемпературного максимума  $\rho(T)$ , так и его величины. Несколько завышенное расчетное значение  $\rho(T_C)$  наиболее естественно объясняется размытием фазового перехода и присутствием небольшой доли ферромагнитной фазы при  $T \geq T_C$ . Таким образом, в случае образца с  $x = 0.90$  подтвердилось предположение, сделанное на основании SEM-исследования, что ввиду больших размеров гранул роль межгранульного переноса заряда в транспортных свойствах не будет преобладающей.

На рис. 1,д представлены результаты аналогичного сопоставления для образца с  $x = 0.815$ . Видно, что расчетная зависимость  $\rho(T)$  при значении  $d = 0.05$  качественно отвечает экспериментальной, однако количественное соответствие несколько хуже, чем в случае образца с  $x = 0.90$ . Хотя образец с  $x = 0.815$  имеет еще более крупные гранулы, чем с  $x = 0.90$ , существует причина, объясняющая ухудшение соответствия между экспериментом и расчетом – это возможная химическая неоднородность образца с  $x = 0.815$  и значительная неопределенность значения  $\phi_f^0$ . Отметим, что значения параметра ширины перехода  $d = 0.09\text{--}0.1$  для  $x = 0.90$  и  $d = 0.05$  для  $x = 0.815$  хорошо соответствуют тому факту, что фазовый переход становится резче при уменьшении содержания лантана [6].

Сравнение результатов расчета  $\rho(T)$  и эксперимента для образца с  $x = 0.94$  показано на рис. 1,а. Наилучшее согласие в диапазоне температур 130–300 К наблюдается при значении  $d = 0.11$ . При температуре Кюри  $T_C = 205$  К как в расчете, так и в эксперименте отмечается лишь незначительный горбик зависимости  $\rho(T)$ , а сама зависимость при температуре ниже  $T_C$  вплоть до  $\sim 130$  К имеет полупроводниковый характер. Однако при низких температурах различие эксперимента и расчета очень существенное – вместо пологого плато расчет при всех разумных значениях  $d$  показывает резкую «металлизацию» двухфазной системы, в результате чего расчетные и экспериментальные значения  $\rho$  отличаются в 5 раз. Нам представляется, что такое несоответствие объясняется именно большей ролью межгранульных процессов переноса в этом образце.

Рассмотрим, в какой мере перколяционная модель адекватно описывает зависимость  $\rho(T)$  при высоких гидростатических давлениях. Сравнение концентрационных зависимостей  $\rho^{-1}(\text{La/Mn})$  при 77 К, отвечающих нормальному и высокому ( $\sim 11.5$  kbar) давлению показывает [6], что перколяционный предел под давлением не изменился и отвечает отношению  $\text{La/Mn} \approx 0.95$ . Это, однако, не означает, что перколяции соответствует то же значение  $\phi_f^C = 0.45$ , которое было оценено по результатам измерений намагниченности при нормальном давлении. Экспериментально достаточно надежно установлено, что в манганитах даже при умеренно высоких ( $\sim 10$  kbar) давлениях кроме заметного роста  $T_C$  происходит существенное изменение намагниченности насыщения  $M_S$ , которое при низких температурах приписывается росту объема ферромагнитной фазы [11,12]. Поэтому в расчетах будем варьировать помимо параметра  $d$  также параметры  $\phi_f^C$  и  $\phi_f^0$ , опираясь в оценках приращений их значений под давлением на данные работ [11,12].

Расчеты показывают, что наилучшее качественное и количественное согласие с экспериментом достигается при одновременном увеличении  $\phi_f^C$  и  $\phi_f^0$  в пределах 5–10%. На рис. 1,з представлены результаты расчета для  $x = 0.90$  при  $\Delta\phi_f^C/\phi_f^C = \Delta\phi_f^0/\phi_f^0 = 0.05$  вместе с экспериментальной зависи-

мостью при  $P = 11$  kbar. Расчетные зависимости наиболее близки к экспериментальным при значениях  $d = 0.10$ – $0.11$ . Небольшое увеличение параметра уширения перехода по сравнению со случаем нормального давления объясняется неизбежной негидростатичностью давления при низких температурах в камерах типа цилиндр–поршень. Отметим, что соответствие существенно ухудшается, если учитывать только приращение  $\varphi_f^0$ , не изменяя  $\varphi_f^C$  относительно его значения при нормальном давлении. Неудовлетворительный результат получается и в том случае, если считать, что при нормальном давлении сопротивление ферромагнитной фазы описывается коэффициентами  $B$  и  $C$ , а при высоком – сохраняется  $\varphi_f^C$  и изменяется лишь значение концентрации ферромагнитной фазы  $\varphi_f^0$ .

Следовательно, для образца с  $x = 0.90$  перколяционная модель вполне удовлетворительно объясняет влияние высокого давления на транспортные свойства образца с  $x = 0.90$  при одновременном изменении как концентрации ферромагнитной фазы, так и ее удельного сопротивления. (Если принять  $\Delta\varphi_f^0/\varphi_f^0 = 0.05$ , величина остаточного сопротивления  $B$  уменьшается почти в 3 раза по сравнению с нормальным давлением).

Для образца с  $x = 0.94$  энергия активации под давлением не уменьшается. Расчеты  $\rho(T)$  по принятому алгоритму не показывают удовлетворительного соответствия с экспериментальными данными при  $P = 12$  kbar (рис. 1,б). Дополнительный низкотемпературный максимум  $\rho(T)$  при значениях  $d \geq 0.1$  в несколько раз превышает экспериментальную величину по амплитуде, меньшие же значения параметра уширения  $d$  не имеют физического смысла. Это вытекает как из результата расчета при нормальном давлении (рис. 1,а), так и из оценки ширины фазового перехода по результатам измерения магнитной восприимчивости [6]. Следовательно, как при нормальном, так и при высоком давлении зависимость  $\rho(T)$  образца с  $x = 0.94$  неудовлетворительно описывается перколяционной моделью, что подтверждает существенную роль межгранульного туннелирования в этом образце с малыми размерами кристаллитов. Сильная металлизация образца с  $x = 0.94$  под давлением обусловлена, по-видимому, не столько изменением удельного сопротивления вещества в объеме кристаллитов, сколько изменениями свойств межгранульных барьеров, вызывающими увеличение вероятности туннелирования.

#### 4. Выводы

Повышение степени нестехиометрии состава при сохранении одинаковых условий синтеза вызывает рост размеров кристаллитов, составляющих получаемые образцы. Это приводит к тому, что для образцов, близких к стехиометрическому составу ( $x = 1$ ; 0.97, 0.94), основную роль в транспортных свойствах при низких температурах играет межгранульное тунне-

лирование носителей тока, а для образцов с большей нестехиометрией ( $x = 0.90$  и  $0.815$ ) этот механизм практически не применим. Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей  $\rho(T)$ , полученных при разных давлениях, позволило установить, что при высоких давлениях основной причиной возрастания проводимости сильнодопированных образцов является не увеличение ( $\sim 5\%$ ) объема фазы, обладающей металлическим типом проводимости, а уменьшение (в 3 раза) величины удельного сопротивления данной фазы.

1. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
2. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
3. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
4. V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, M. Greenblatt, W.H. McCarroll, Phys. Rev. **B63**, 054423 (2001).
5. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, H. Szymczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
6. В.А. Бородин, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, А.С. Мазур, Т.Н. Тарасенко, ФТВД **17**, № 1, 52 (2007).
7. J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, J.P.P. Huijsmans, Sol. St. Ionics **66**, 285 (1994).
8. N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, Y. Du, Phys. Rev. **B56**, 8138 (1997).
9. D.S. McLachlan, J. Phys. **C20**, 865 (1987).
10. А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорельый, С.М. Ковтун, ФНТ **25**, 1282 (1999).
11. I.M. Fita, R. Szymczak, M. Baran, V. Markovich, R. Puzniak, A. Wisniewski, S.V. Shiryayev, V.N. Varyukhin, H. Szymczak, Phys. Rev. **B68**, 014436 (2003).
12. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, H. Szymczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).

V.A. Borodin, V.D. Doroshev, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, T.N. Tarasenko, A.I. Tovstolytkin, S.V. Trukhanov

## CHANGE OF $\text{La}_x\text{MnO}_3$ SYSTEM TRANSPORT PROPERTIES UNDER HIGH PRESSURE

Transport properties change for a series of self-doped lanthanum manganites  $\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 1.0; 0.97; 0.94; 0.90$  and  $0.815$ ) at the increase of external hydrostatic pressure have been analysed. It has been found that transport properties of samples with  $x = 1.0; 0.97$  and  $0.94$  at low temperatures are determined mainly by the effect of charge carrier spin-dependent tunneling. For samples with  $x = 0.90$  and  $0.815$  the properties are described within the framework of simple percolation model, the necessary parameters were taken from experimental information on magnetic, transport and resonance investigations. It is stated that for samples with  $x = 0.90$  and  $0.815$  under high pressures the conductivity growth is not due to the increase of the volume of phase possessing the metallic type of conductivity, but to the decrease of resistivity magnitude for this phase.

**Fig. 1.** Theoretical (solid line) and experimental (points) temperature dependences of resistivity at different values of concentration, pressure and parameter of phase transition broadening  $d$ :

$a - x = 0.94$ ,  $P = 0$  kbar,  $d$ : 1 – 0.12, 2 – 0.11, 3 – 0.1;  $B = 0.0268$ ,  $C = 0.0779$ ,  $A = 0.000744$ ,  $E = 7.854$ ;

$b - x = 0.94$ ,  $P = 12$  kbar,  $d$ : 1 – 0.08, 2 – 0.07, 3 – 0.06;  $B = 0.0132$ ,  $C = 0.0306$ ,  $A = 0.000571$ ,  $E = 7.621$ ;

$e - x = 0.90$ ,  $P = 0$  kbar,  $d$ : 1 – 0.11, 2 – 0.10, 3 – 0.09, 4 – 0.08, 5 – 0.07;  $B = 0.0268$ ,  $C = 0.0779$ ,  $A = 0.000735$ ,  $E = 6.801$ ;

$z - x = 0.90$ ,  $P = 11$  kbar,  $d$ : 1 – 0.11, 2 – 0.10, 3 – 0.09, 4 – 0.08, 5 – 0.06;  $B = 0.0093$ ,  $C = 0.0286$ ,  $A = 0.000782$ ,  $E = 5.988$ ;

$\partial - x = 0.815$ ,  $P = 0$  kbar,  $d$ : 1 – 0.11, 2 – 0.09, 3 – 0.07, 4 – 0.05;  $B = 0.0071$ ,  $C = 0.0315$ ,  $A = 0.000692$ ,  $E = 6.352$