07

Связь гигантских термоэдс, магнетотермоэдс, магнетосопротивления и намагниченности с магнитнопримесными состояниями в $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ и $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ манганитах

© Л.И. Королёва,[1] И.К. Баташев,[1] А.С. Морозов,[1] А.М. Балбашов,[2] H. Szymczak,[3] A. Slawska-Waniew[3]

[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
[2] Московский энергетический институт,
111250 Москва, Россия
[3] Institute of Physics Polish Acad of Sciences,
02-668 Warsaw, Poland
e-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступило в Редакцию 24 мая 2017 г.)

Экспериментально изучены термоэдс, магнетотермоэдс, магнетосопротивление и намагниченность монокристаллических образцов $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ и $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ $0 \le x \le 0.3$. В области температуры Кюри T_C в составах с $0.15 \le x \le 0.3$ обнаружены резкое увеличение термоэдс и гигантские величины магнетотермоэдс и магнетосопротивления. В то же время в составах с $x = 0$ никаких особенностей не обнаружено. Поскольку составы с $x > 0$ состоят из ферромагнитных кластеров ферронного типа, расположенных в антиферромагнитной A-типа матрице, резкое увеличение в них термоэдс вблизи T_C вызвано ферронами, так как при их разрушении под действием магнитного поля или нагревания выше T_C термоэдс резко падает. Отсюда следует, что термоэдс в легированных магнитных полупроводниках определяется концентрацией примеси и объемом образца.

DOI: 10.21883/JTF.2018.02.45413.2358

Введение

В настоящее время практическое применение термоэлектричества ограничивается в основном термоэлементами для измерения температуры и холодильными термоэлектрическими модулями, которые применяются в самых различных сферах от охлаждения электронных устройств до медицинских и бытовых холодильников и кондиционеров. Например, кабины машинистов в поездах метрополитена оснащаются термоэлектрическими кондиционерами. В больших холодильных устройствах, нагревателях и генераторах термоэлектричество практически не применяется из-за низкого коэффициента полезного действия (КПД), который для термоэлектрического материала записывается в виде

$$ZT = S^2\sigma/k, \qquad (1)$$

где S — коэффициент термоэлектрической силы или, как часто ее называют — термоэдс, σ — удельная электропроводность и k — коэффициент теплопроводности. На данный момент ZT наилучших термоэлектрических материалов не превышает единицы. Лучшим термоэлектрическим материалом, начиная с прошлого века, считается Bi_2Te_3 с некоторыми добавками или приготовленный разными способами. Как будет показано далее в настоящей работе и опубликовано в нашей статье в журнале „Письма в ЖТФ“ [1], величину термоэдс в магнитных полупроводниках можно увеличивать в широких пределах путем легирования и увеличения объема образца.

Повышенная величина S, достигавшая сотен милливольт, наблюдалась в некоторых манганитах в районе температуры Кюри T_C [2–4], авторы которых объясняли ее образованием поляронов малого радиуса в районе T_C. Известно, что поляроны малого радиуса наблюдаются в немагнитных полупроводниках, и их появление только в районе температуры Кюри магнитно-полупроводниковых манганитов авторы работ [2–4] никак не объясняли. Кроме того, в указанных статьях не приводятся размеры образцов и авторы, по-видимому, не изучали зависимость термоэдс от объема образца. Следует подчеркнуть, что до появления нашей работы [1] считалось, что термоэдс не зависит от размеров образца.

Как показано в нашем кратком сообщении [1] на примере магнитно-полупроводниковой системы $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ $(0.15 \le x \le 0.3)$, величину термоэдс в ней можно повышать в широких пределах путем легирования и увеличения объема образца. В настоящей работе приводятся результаты измерений термоэдс, магнетотермоэдс, электросопротивления и магнетосопротивления, а также магнитных свойств другой системы $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ $(0.15 \le x \le 0.3)$, которые подтверждают выводы работы [1].

Как известно, интерес к магнитных полупроводникам вызван наблюдавшимися в них гигантскими магнитосопротивлением и объемной магнитострикции в районе температуры Кюри [5–7]. В настоящее время большинство исследователей объясняют эти эффекты существованием в них особых магнитнопримесных состояний — ферронов, теория которых разработана в работах [8–12].

Идея феррона заключается в том, что электрон донора (или дырка акцептора) локализуется около него из-за выигрыша в энергии $s-d$ обмена и создает вокруг примеси ферромагнитную микрообласть.

Объяснение полученных результатов для обоих систем, изученных в настоящей работе, дается на основе существования в них ферронов. В ферронах кристаллическая решетка сжата [11,12]. В ферромагнитных полупроводниках ферроны существуют в районе температуры Кюри T_C, где дальний ферромагнитный порядок частично или полностью разрушен, и при дальнейшем повышении температуры быстро разрушаются. В антиферромагнитных полупроводниках повышена электронная плотность около примесей, так что кристалл представляет собой антиферромагнитную матрицу, в которой симметрично располагаются ферромагнитные сферы — коллективные ферроны, в которых повышена электронная плотность по сравнению с остальной частью кристалла. С помощью изучения данных нейтронной и электронной дифракций, а также магнитных свойств системы $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO$, предпринятого в [13–16], было установлено, что составах с $x \leq 0.33$ имеются ферромагнитные кластеры ферронного типа, расположенные в антиферромагнитной A-типа матрице.

Экспериментальные методики

Монокристаллические образцы $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ ($x = = 0$, 0.15, 0.20, 0.30) и $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3) были выращены методом бестигельной зонной плавки. Фазовый состав и параметры решетки контролировались с помощью рентгеновского дифрактометра Siemens D5000. Образцы представляли собой однофазные перовскиты с орторомбической структурой (группа $Pnma$). При измерении термоэдс S и магнетотермоэдс $\Delta S/S$ на один конец образца, имеющего форму параллелепипеда, наматывалась печка из тонкой константановой проволоки, с помощью которой создавался градиент температуры, равный 5 K. К образцу подводились 3 термопары медь–константан, измеряющие температуру концов и середины образца. Напряжение с концов образца измерялось с помощью аналогово-цифрового комплекса NI-9211, позволяющего измерять малые значения электрического напряжения с типовым значением относительной погрешности измерения 0.05% и входным сопротивлением 20 MΩ. Образец помещался в откаченную вставку, которая опускалась в дьюар с жидким азотом. Температура образца T регулировалась электропечью, намотанной бифилярно на внутреннюю поверхность вставки. Дьюар со вставкой помещался между полюсами электромагнита, что позволяло изучать влияние магнитного поля на термоэдс. Намагниченность образца M измерялась с помощью СКВИД-магнетометра. Удельное электросопротивление ρ и магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho$ измерялись четырехзондовым методом. Измерения термоэдс, удельного электросопротивления и намагниченности производились на двух образцах, вырезанных из монокристалла в форме одинаковых параллелепипедов. Самое длинное ребро было параллельно c-оси или ab-плоскости орторомбической структуры и во время измерений было параллельно магнитному полю H. Кривые $M(T)$ и $M(H)$, а также $S(T)$, $S(H)$, $\{\Delta S/S\}(T)$, $\{\Delta S/S\}(H)$ и $\rho(T)$, $\rho(H)$ практически не различались у двух параллелепипедов, что свидетельствует о малой магнитной и кристаллографической анизотропии в них.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 показана температурная зависимость намагниченности $M(T)$ образцов $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ в разных магнитных полях и при разных условиях охлаждения: без поля (кривые ZFC) и в магнитном поле (кривые FC). Из обоих рисунков видно, что переход от магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное сильно размыт и происходит на протяжении ~ 100 K, тогда как в однородных ферромагнетиках он составляет всего несколько градусов. Кроме того, в невысоких магнитных полях существует разница между FC и ZFC кривыми. Для обоих составов в области низких температур магнитный момент, приходящийся на химическую формулу в сильных магнитных полях (максимальное поле измерения было 50 kOe) в пределах одного порядка ниже, чем тот, который был бы при полном ферромагнитном упорядочении моментов ионов Mn^{3+} и Nd^{3+} в первой системе и Mn^{3+} и Sm^{3+} во второй. В других изученных в настоящей работе составах обоих систем температурная зависимость намагниченности $M(T)$, а также кривые ZFC и FC имеют такой же вид, как приведенные на рис. 1 и 2 для составов с $x = 0.3$. Однако при $T < 30$ K кривые $M(T)$ в области высоких магнитных полей в системах $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$

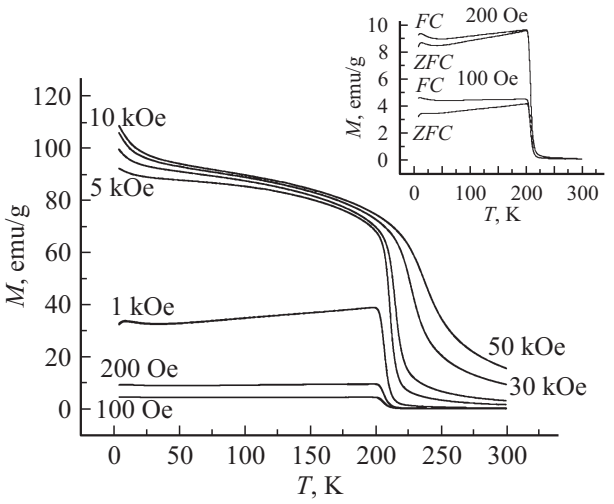


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ образца $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ в разных магнитных полях и при разных условиях охлаждения: без поля (кривые ZFC) и в магнитном поле (кривые FC).

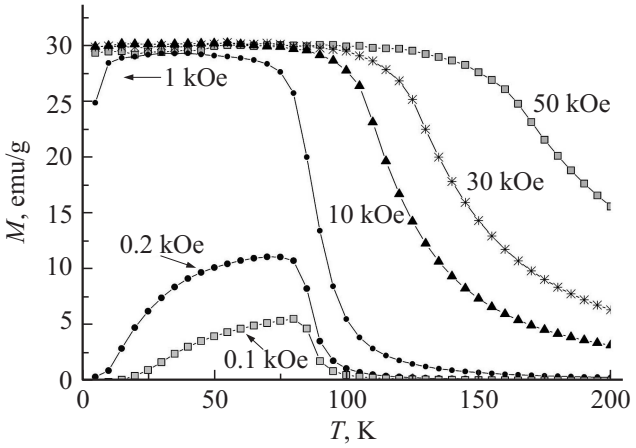


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ в разных магнитных полях состава $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

и $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ различаются. Как видно из сравнения рис. 1 и 2, в системе с Nd наблюдается резкий подъем намагниченности с понижением температуры, тогда как в системе с Sm достигается насыщение намагниченности. Оказалось, что экспериментальные зависимости $M(T)$, образца, содержащего Nd и показанные на рис. 1 при $T \leq 30$ K, удовлетворительно подчиняются следующему соотношению, описывающему намагниченность суперпарамагнетика:

$$M = L(\mu_c H/kT), \qquad (2)$$

где $L(x) = \mathrm{cth}(x) - 1/x$ — функция Ланжевена.

Путем подбора величин магнитных моментов суперпарамагнитных кластеров μ_c в соотношении (1) до совпадения с экспериментальными кривыми $M(T)$ при $T \leq 30$ K были получены величины μ_c для всех изученных составов, содержащих Nd. Они представлены в табл. 1. Там же приводится количество молекул, входящих в кластер при ферромагнитном (ФМ) и ферримагнитном (ФИМ) упорядочении ионов Nd и Mn. Можно сделать вывод, что намагниченность в этой области температур вызвана только ориентацией магнитных моментов суперпарамагнитных кластеров магнитным полем. Следует отметить, что в более ранних работах [16–20] по изучению неодимовых манганитов отмечалось, что в магнитном поле несколько Тесла насыщения на кривых намагниченности не было достигнуто, что вызвано скошенным или ФИМ упорядочением моментов ионов Nd и Mn. В то же время изучение диффракции нейтронов неодимовых манганитов показало, что подрешетки Nd и Mn имеют тенденцию упорядочиваться ферромагнитно [21].

Однако, как видно из рис. 1, при $T > 30$ K суперпарамагнитные кластеры, содержащие Nd, отсутствуют и кривая $M(T)$ обусловлена в основном ионами Mn. В этой области температур наблюдается различие между FC и ZFC кривыми, что свидетельствует о наличии микрообластей с фрустрированными связями. Переход от этой части намагниченности к парамагнитному состоянию сильно размыт: он происходит на протяжении ~ 100 K, тогда как в ферромагнетиках он резкий и составляет всего лишь несколько градусов. Такое магнитно-неоднородное состояние вызвано существованием магнитно-примесных состояний — ферронов, образующихся около примесей–ионов Sr^{2+} [8–10]. Эти ферромагнитные микрообласти располагаются в антиферромагнитной матрице, состоящей из $NdMnO_3$ в первой системе и $SmMnO_3$ во второй. Очевидно, что температуры Кюри составов с $0.1 \leq x \leq 0.3$, которые приводятся в работе [21] имеют условный характер, так как это температуры разрушения примесных ферронов. Температуры Кюри изученных в настоящей работе составов были определены как температуры минимума на кривых $dM(T)/dT$ в слабом магнитном поле 10^{-2} T, как показано на рис. 3 для состава $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Они совпадают с величинами T_C, полученными в работах [21,22].

На рис. 4, 5 показана температурная зависимость термоэдс $S(T)$ в разных магнитных полях образцов $Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ и $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ с геометрическими размерами $11 \times 2.5 \times 3$ mm. Из этих рисунков видно, что в районе температур Кюри, равных 120 K для первого

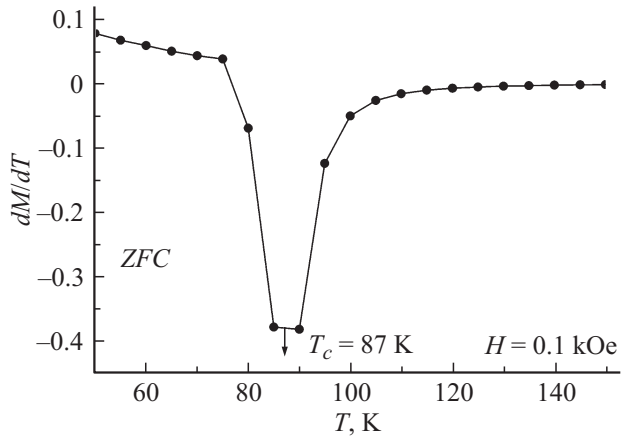


Рис. 3. Определение температуры Кюри ферромагнитных клстеров в образце $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ по минимуму на кривой температурной зависимости $dM(T)/dT$, измеренной в магнитном поле 100 Oe.

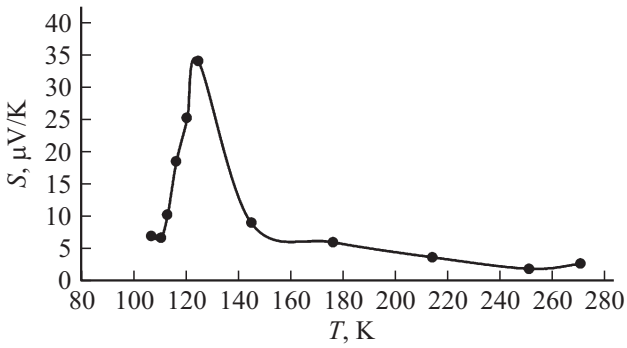


Рис. 4. Температурная зависимость термоэдс $S(T)$ в разных магнитных полях образца $Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ с геометрическими размерами $11 \times 2.5 \times 3$ mm.

Таблица 1. Оценка величины суперпарамагнитных кластеров в $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$

Состав	Магнитный момент кластера, μ_c (из функции Ланжевена)	Магнитный момент одной молекулы μ_m (из намагниченности)	Число молекул в кластере при ФМ упорядочении моментов ионов Nd и Mn	Число молекул в кластере при ФИМ упорядочении моментов ионов Nd и Mn
$Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	42	4.227	5	24
$Nd_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	64	4.006	6–7	32
$Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$	44	4.268	4–5	22

Таблица 2. Термоэдс S, магнетотермоэдс $\Delta S/S$, электросопротивление ρ, магнетосопротивление $\Delta\rho/\rho$ и температуры Кюри в $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ и $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ манганитах

Состав	T_C, K	S, μV/(K · cm^3)	$\Delta S/S$, %	ρ, kΩ · cm	$\Delta\rho/\rho$, %
$Sm_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$	80	525	54	168	70
$Sm_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	90	575	37	208	33
$Sm_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	95	900	64	260	51
$Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	87	210	94	67.7	76
$Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	110	86	15	25	34
$Nd_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	155	240	42	70	45
$Nd_{0.85}Sr_{15}MnO_3$	120	1042	34	60	25
$NdMnO_3$	–	$\leq 0.2\,\mu$V/K	–	–	–

образца и 87 K для второго, наблюдается максимум термоэдс, при этом во втором образце в этом максимуме термоэдс достигает гигантской величины 18 mV/K. На рис. 6 и 7 показана температурная зависимость магнетотермоэдс $\{\Delta S/S\}(T)$ в разных магнитных полях этих образцов. Видно, что магнетотермоэдс отрицательна и ее абсолютная величина достигает гигантской величины 63% в первом образце и 94.5% во втором в магнитном поле 13.23 kOe вблизи T_C. Похожее поведение термоэдс и магнетотермоэдс наблюдалось и во всех других изученных составах. Максимальные величины S и $|\Delta S/S|$, наблюдавшиеся у них вблизи T_C, представлены в табл. 2, из которой видно, что у изученных образцов наблюдаются их гигантские величины. На рис. 7 представлена температурная зависимость магнетосопротивления $\{\Delta\rho/\rho\}(T)$ в разных магнитных полях образца $Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$. Видно, что в районе T_C наблюдается гигантское отрицательное магнетосопротивление, характерное для легированных магнитных полупроводников, которые большинство исследователей объясняют существованием примесных ферронов. Максимальные величины ρ и $|\Delta\rho/\rho|$ всех исследованных образцов представлены в табл. 2. При этом наблюдалось похожее поведение кривых $\rho(T)$ и $S(T)$, а также $\{\Delta\rho/\rho\}(T)$ и $\{\Delta S/S\}(T)$. Это указывают на то, что они вызваны одной и той же причиной — существованием примесных ферронов.

Наличие гигантских термоэдс и отрицательной магнетотермоэдс, обнаруженной в перечисленных выше составах манганитов, означает, что термоэдс в них вызвана главным образом ферронами, так как при термальном разрушении ферронов или их разрушении под действием магнитного поля термоэдс резко падает. Как показано на схеме, приведенной на рис. 8, на каждом ферроне от общего градиента температуры ΔT создается локальный градиент ΔT_1, который, в свою очередь, образует на нем термоэдс S_1. От каждой такой микрообласти происходит вклад (S_1-S_2) в термоэдс всего образца. Здесь S_2 — термоэдс антиферромагнитной матрицы в отсутствии феррона. Как показали наши измерения термоэдс нелегированного монокристалла $NdMnO_3$, приведенные в табл. 2, величина термоэдс в нем очень мала, она не превышает $0.2\,\mu$V/K. То есть вклад от ферронов определяет эффективное значение S всего образца. Отсюда следует, что термоэдс в легированном магнитном полупроводнике определяется концентрацией примеси и объемом образца. Кроме того, следует заметить, что из-за закона сохранения энергии градиенты ΔT_1 на ферронных микрообластях создаются за счет поглощения тепла, поступающего в образец для создания на нем градиента ΔT. То есть происходит уменьшение коэффициента теплопроводности всего образца, так как значительная часть тепловой энергии, поступающей в образец, идет на создание градиентов ΔT_1 на ферронах. Таким образом, наличие примесных ферронов в магнитном полупроводнике приводит к резкому повышению термоэдс в нем и уменьшению коэффициента теплопроводности, что, согласно соотношению (1), приводит к увеличению КПД. На рис. 5 показана температурная зависимость термоэдс в разных магнитных полях образца $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ с размерами $5 \times 2.5 \times 3$ mm, полученного после разлома образца, данные которого приведены на рис. 5. Видно, что при уменьшении объема в 2.2 раза термоэдс также уменьшается в 2.2 раза с 18 до 8.1 mV/K. Это

означает, что для сравнения величин термоэдс разных составов надо указывать для каждого состава величину термоэдс на единицу объема, т.е. указывать удельную

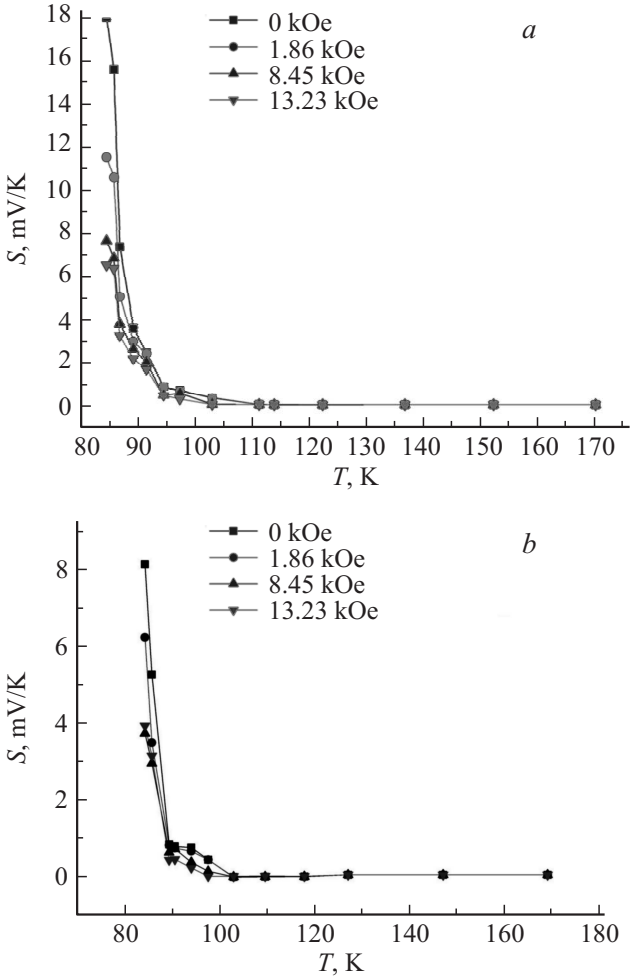


Рис. 5. Температурная зависимость термоэдс $S(T)$ в разных магнитных полях образца $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$: с геометрическими размерами: *a* — 11 × 2.5 × 3 mm, *b* — 5 × 2.5 × 3 mm, полученного после разлома образца, данные которого приведены на рис. 5, *a*.

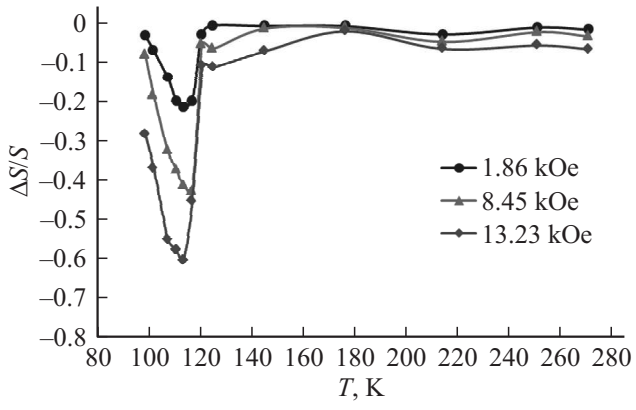


Рис. 6. Температурная зависимость магнетотермоэдс $\{\Delta S/S\}(T)$ в разных магнитных полях образца $Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$.

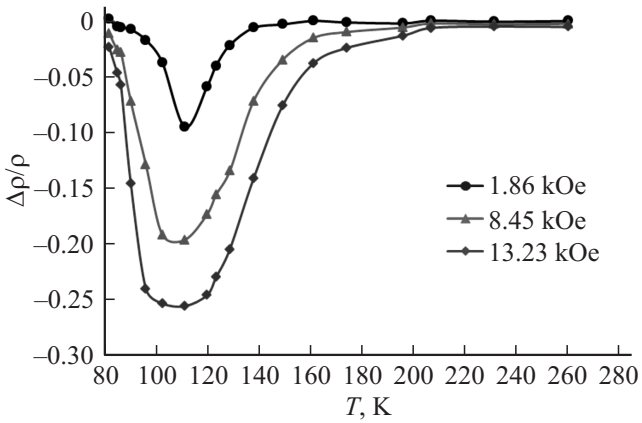


Рис. 7. Температурная зависимость магнетосопртивления $\{\Delta\rho/\rho\}(T)$ в разных магнитных полях образца $Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$.

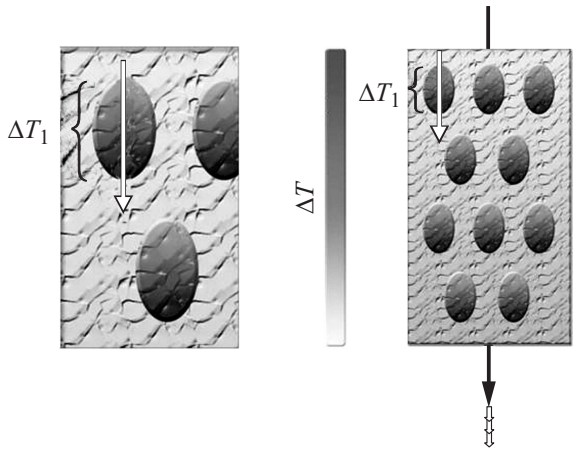


Рис. 8. Схематичное изображение ферронов (эллипсоиды) и их роли в создании термоэдс магнитного полупроводника.

термоэдс, величины которых для всех изученных составов приведены в табл. 2. Таким образом, величину термоэдс в магнитных полупроводниках можно сильно увеличивать за счет объема образца. Напомню, что в немагнитных полупроводниках термоэдс не зависит от объема образца.

Заключение

Таким образом, в легированных магнитных полупроводниках, к которым относятся манганиты, величина термоэдс может быть значительно повышена по сравнению с нелегированными за счет увеличения концентрации примеси и за счет увеличения объема образца. Величину термоэдс при этом можно регулировать магнитным полем. Из сказанного выше следует, что магнитно-полупроводниковый термоматериал должен характеризоваться величиной удельной термоэдс, то есть величиной термоэдс, отнесенной к единице объема.

Список литературы

[1] *Королёва Л.И., Морозов А.С., Жакина Э.С., Баташев И.К., Балбашов А.М.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 12. С. 88–95.
[2] *Hassen A., Magdal P.* // J. Appl. Phys. 2007, Vol. 101. P. 113917 (5p).
[3] *Joy L.K., Samatham S.Sh., Thomas S., Ganesan V., Al-Narthi S., Liabig A., Ajbrechit M., Anantharaman M.B.* // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 116. P. 213701.
[4] *Sagar S., Ganesan V., Joy P.A. Thomas S., Liebig A., Albresht M., Anantharaman M.B.* // Europhys. Lett 2010. Vol. 91. P. 12217008 94.
[5] *Абрамович А.И., Королева Л.И., Мичурин А.В.* // ЖЭТФ. 2002. № 122. С. 1063.
[6] *Королева К.В.* Магнитные полупроводники, М.: Из-во физического ф-та МГУ, 2003. С. 312.
[7] *Shiffer P., Ramirez A.P., Bao W., Cheong S.-W.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 3336.
[8] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1996. Т. 166. С. 833.
[9] *Нагаев Э.Л.* // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 228.
[10] *Nagaev E.L.* // Phys. Rep. 2001. Vol. 346. C. 387.
[11] *Kasuya T., Yanase A.* // Rev. Mod. Phys. 1968. Vol. 40. P. 684.
[12] *Yanase A., Kasuya T.* // J. Phys. Jap. 1968. V. 25. P. 1025.
[13] *Рунов В.В., Чернышов Д.Ю., Курбаков А.И.* и др. // ЖЭТФ. 2000. Vol. 118. P. 1174.
[14] *Рунов В.В., Гляттли Х., Капица Г.В.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 69. С. 353.
[15] *Runov V., Glattli H., Kopitsa G.* et al. // Physica B. 2000. Vol. 276–278. P. 795. (2000).
[16] *Tokura Y., Tomioka Y.* // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. N 1. P. 1–23.
[17] *Granado E., Garcia A., Sanjurjo J.A., Rettori C., Torriani I.* // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 064404-1.
[18] *Ghosh N., Elizabeth S., Bhat H.L., Subbanna G.N., Sahana M.* // J. Magn. Magn. Matter. 2003. Vol. 256. P. 286.
[19] *Ghosh N., Elizabeth S., Bhat H.L, Robler U.K., Dorr K., Muller K.H.* // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 184436-1.
[20] *Millange F., Cainaert V., Mather G., Suard B., Raveau B.* // Solid State Chem. 1996. Vol. 127. P. 131.
[21] *Martin C., Maignan A., Hervieu M., Baveau B.* // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. P. 12191–12199.