

Спонтанная генерация электрического напряжения в монокристалле $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

© Д.М. Защиринский¹, Л.И. Королева¹, А.С. Морозов¹, Р. Шимчак²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт физики Польской академии наук, Варшава, Польша

E-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2011 г.
В окончательной редакции 22 марта 2011 г.)

В монокристалле $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, выращенном методом бестигельной зонной плавки с охлаждением в кислороде, обнаружена спонтанная генерация электрического напряжения. Максимальная величина напряжения, достигавшая $60\ \mu\text{V}$, наблюдалась в области температур, соответствующих одновременно разрушению антиферромагнитного упорядочения СЕ-типа и зарядового упорядочения в некоторых кластерах. Максимальная величина напряжения не изменилась в течение 24 h и понижалась на 45% в магнитном поле 14.2 кОе. Показано, что спонтанное напряжение вызвано присутствием в образце областей с разными электрическими зарядами.

Один из авторов (Р. Шимчак) благодарит за финансовую поддержку Европейский фонд для регионального развития POIG.01.03.01-00-058/08.

Спонтанная генерация электрического напряжения (СГЭН) была обнаружена в небольшом количестве соединений: FeS [1], TiNi [2], FeNi [3], Ce [4], $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ [5,6] и $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ [7]. В этих материалах электрическое напряжение, наблюдавшееся между концами образца, рассматривалось как спонтанное, так как источники тока в замкнутой цепи отсутствовали. Разность потенциалов между концами образца, находящимися при одной и той же температуре, достигала $30\ \mu\text{V}$. В большинстве случаев максимальный эффект наблюдался в районе магнитно-структурного фазового перехода первого рода. Величина эффекта зависела не только от температуры, но и от давления и магнитного поля, а также от скорости изменения этих параметров. Однако природа этого эффекта осталась неясной. Были предложены четыре различных механизма СГЭН: модель диффузных токов [1], движение границ двойникования [2], термоэдс [3–6] и ключевая роль скрытой теплоты преобразования и магнитокалорического эффекта в фазовом переходе первого рода [7].

В работах [1,2] СГЭН связывалась с образованием при температуре фазового перехода областей, имеющих разную концентрацию свободных электронов. Под эту категорию материалов идеально подходят магнитные полупроводники, в которых существуют особые магнитно-примесные состояния — ферроны [8]. Из-за выигрыша в энергии $s-d$ -обмена в кристалле антиферромагнитного полупроводника существуют ферромагнитные нанобласти (ферроны), в которых сосредоточены все носители заряда, при этом в антиферромагнитной матрице они отсутствуют. В антиферромагнитных полупроводниках ферроны существуют начиная с температур, близких к 0 К; в ферромагнитных полупроводниках — в районе

температуры Кюри, где дальний ферромагнитный порядок частично или полностью разрушен. Именно ферроны ответственны за уникальные свойства магнитных полупроводников, такие как гигантские магнитосопротивление, объемная магнитострикция и др. [9]. Особый интерес представляют составы $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$, в которых при $x \leq 0.1$ наблюдаются кластеры трех типов: ферромагнитные ферронного типа с температурой Кюри T_C , антиферромагнитные А-типа с температурой Нееля T_{NA} и антиферромагнитные СЕ-типа, обладающие зарядовым упорядочением, с температурой Нееля T_{NCE} ; при этом $T_C < T_{NA} < T_{NCE}$ [10–14]. В наиболее исследованных составах с $x = 0.05$ и 0.1 при температурах $T > T_C$ на изотермах намагниченности обнаружено резкое возрастание в интервале магнитных полей от H_{C1} до H_{C2} , после которого наблюдается насыщение. В области $H_{C1} \leq H \leq H_{C2}$ намагниченность обнаруживает метастабильное поведение, из чего было сделано заключение, что в пороговом поле H_{C1} происходит переход зарядово-упорядоченных кластеров с СЕ-типом антиферромагнитного упорядочения в ферромагнитное состояние. Этот переход сосуществует со структурным переходом, так как в зарядово-упорядоченных кластерах кристаллическая решетка испытывает большее орторомбическое искажение, чем в ферромагнитных кластерах. Таким образом, этот переход является аналогом фазового перехода первого рода.

В настоящей работе описывается обнаруженный нами эффект СГЭН в монокристалле $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, который оказался примерно в 2 раза больше, чем у материалов, описанных в [1–7], и со временем релаксации, которое мы пока не смогли измерить из-за его большой величины.

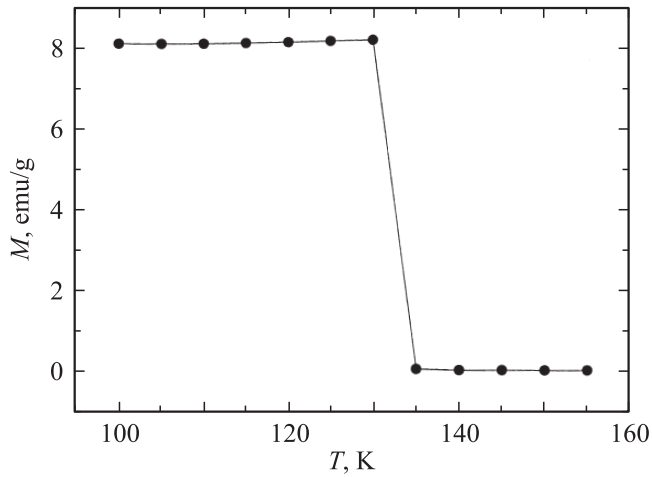


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности M монокристаллического образца $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в магнитном поле 100 Oe.

Монокристалл $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ был выращен А.М. Балбашовым методом бестигельной зонной плавки с охлаждением в кислороде. Известно, что отжиг манганитов в атмосфере кислорода улучшает их качество, так как закрывает разорванные связи $\text{Mn}-\text{V}-\text{Mn}$ (V — вакансии кислорода), вследствие чего температура Кюри повышается [9]. Кислородный отжиг повысил величину T_C до 134 К и парамагнитную температуру Кюри Θ до 270 К по сравнению с литературными данными: $T_C = 126$ К и $\Theta = 250$ К [14], как показано далее. Два образца в форме параллелепипедов были вырезаны из монокристалла. Самое длинное ребро было параллельно либо c -оси, либо ab -плоскости орторомбической структуры. Разность потенциалов между наиболее удаленными гранями каждого образца была измерена стандартным двухзондовым методом с помощью микровольтметра В7-65. Контакты к образцу были приделаны с помощью токопроводящего клея. Скорость нагрева или охлаждения образца менялась в пределах 0.64–17.5 К/мин регулировкой тока печи с помощью прибора термодат-14Е2. Магнитное поле изменялось от –14.2 до 14.2 kOe со скоростью 170 kOe/min. Считывание с микровольтметра производилось каждые 0.25 s. Магнитное поле было приложено вдоль самого длинного ребра образца. Намагниченность образца измерялась СКВИД-магнитометром, парамагнитная восприимчивость — весовым методом с электромагнитной компенсацией.

На рис. 1 показана температурная зависимость намагниченности M , измеренная в слабом магнитном поле $H = 100$ Oe. Из этого рисунка видно, что величина M резко падает при температуре $T = 134$ К, т.е. эта температура является температурой Кюри ферромагнитных кластеров. На рис. 2 приводятся зависимости намагниченности от температуры и магнитного поля в сильных магнитных полях до 70 kOe. Из рис. 2, *a* видно, что переход от фазы со спонтанной намагниченностью

к парамагнитной фазе сильно размыт. Как указывалось выше, это связано с присутствием магнитных кластеров трех типов. Как видно из рис. 2, *b*, на изотермах намагниченности выше точки Кюри сначала наблюдается линейное возрастание, вызванное намагничиванием антиферромагнитных кластеров, а затем резкий скачок,

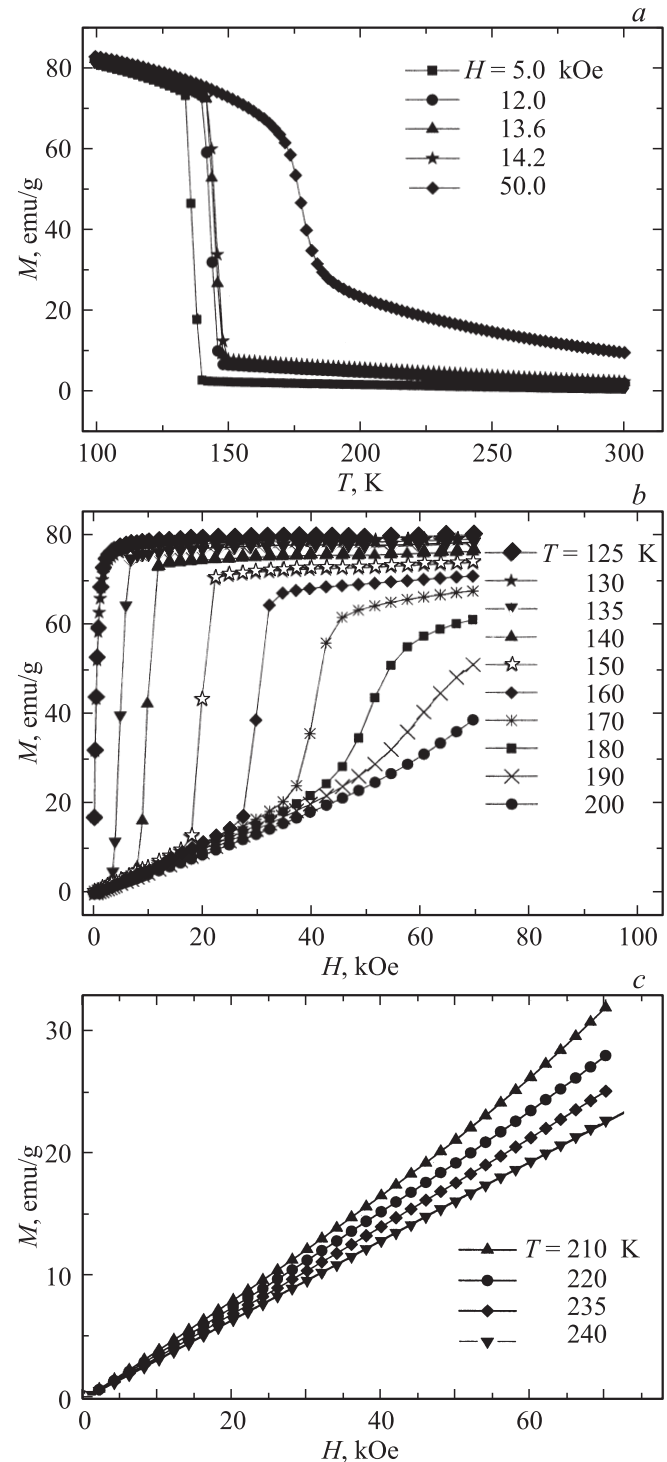


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности в различных магнитных полях (*a*) и изотермы намагниченности (*b, c*) монокристалла $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

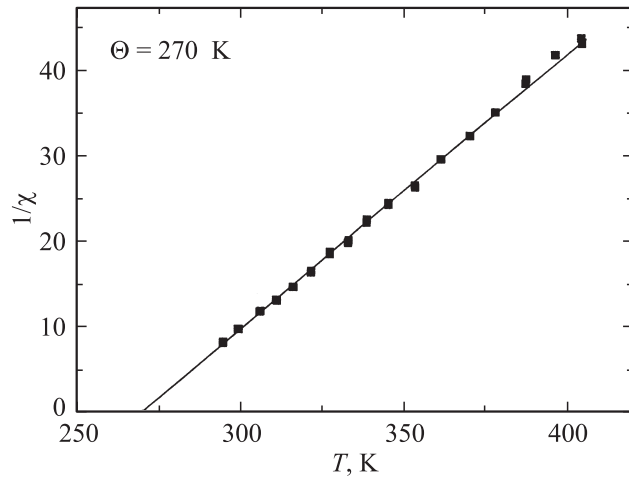


Рис. 3. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости монокристаллического образца $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

вызванный переходом антиферромагнитных кластеров SE-типа в ферромагнитное состояние. Из рис. 2, *c* видно, что зависимость намагниченности от магнитного поля становится линейной при $T \sim 240$ К, которую можно считать температурой разрушения антиферромагнитного порядка SE-типа T_{NCE} и зарядового упорядочения. При разрушении последнего происходит существенная перестройка кристаллической решетки, т. е. это фазовый переход первого рода. Как видно из рис. 3, кривая температурной зависимости парамагнитной восприимчивости $\chi(T)$ подчиняется закону Кюри–Вейсса при температурах выше $\sim 2T_C$. Величина парамагнитной точки Кюри была определена экстраполяцией прямолинейной части кривой $\{1/\chi\}(T)$ до пересечения с осью T , как показано на рис. 3, и оказалась равной 270 К. Очевидно, что в температурном интервале $T_C < T < 2T_C$ присутствуют кластеры, обладающие магнитным порядком. Величина T_{NCE} близка к парамагнитной температуре Кюри, что вполне естественно.

На рис. 4, *a* показаны температурные зависимости СГЭН двух образцов при охлаждении со скоростью 17.5 К/мин. Как показали наши измерения в ab -плоскости анизотропия СГЭН практически отсутствует. Из рис. 4, *a* видно, что существует небольшое различие величин СГЭН, измеренных вдоль c -оси и вдоль ab -плоскости. Наблюдается максимум СГЭН при $T_m = 255$ К. На рис. 4, *b* показана температурная зависимость СГЭН вдоль c -оси образца, который охлаждался со скоростью 1.13 К/мин или нагревался со скоростью 1.38 К/мин. Из сравнения рис. 4, *a* и *b* видно, что величина СГЭН вблизи 255 К почти не зависит от скорости охлаждения, но формы кривых СГЭН(T) различаются. При скорости 17.5 К/мин на ней наблюдается максимум, тогда как при скорости 1.13 мин имеет место плато. Этот максимум и начало плато наблюдаются при $T_m = 255$ К, которая значительно превышает температуру Кюри, рав-

ную 134 К. В то же время температура T_m близка к $T_{\text{NCE}} = 240$ К. Магнитное поле существенно влияет на величину СГЭН, как видно из рис. 5, на котором показана зависимость СГЭН от T в разных магнитных полях. Так, магнитное поле в 14.2 кОе понижает максимальную величину СГЭН на 45%. Мы также установили, что максимальная величина СГЭН не изменилась в течение 24 h. Вполне возможно, что СГЭН — неравновесный процесс с очень большим временем релаксации. Мы также установили, что максимальная величина СГЭН почти в 2 раза больше, чем наблюдавшаяся в других составах, указанных в работах [1–7]. Вследствие повышенной величины СГЭН и ее очень большого времени релаксации в $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ этот состав можно использовать как источник электропитания.

Поведение СГЭН, описанное выше, связано с присутствием в образце кластеров трех типов: ферромагнит-

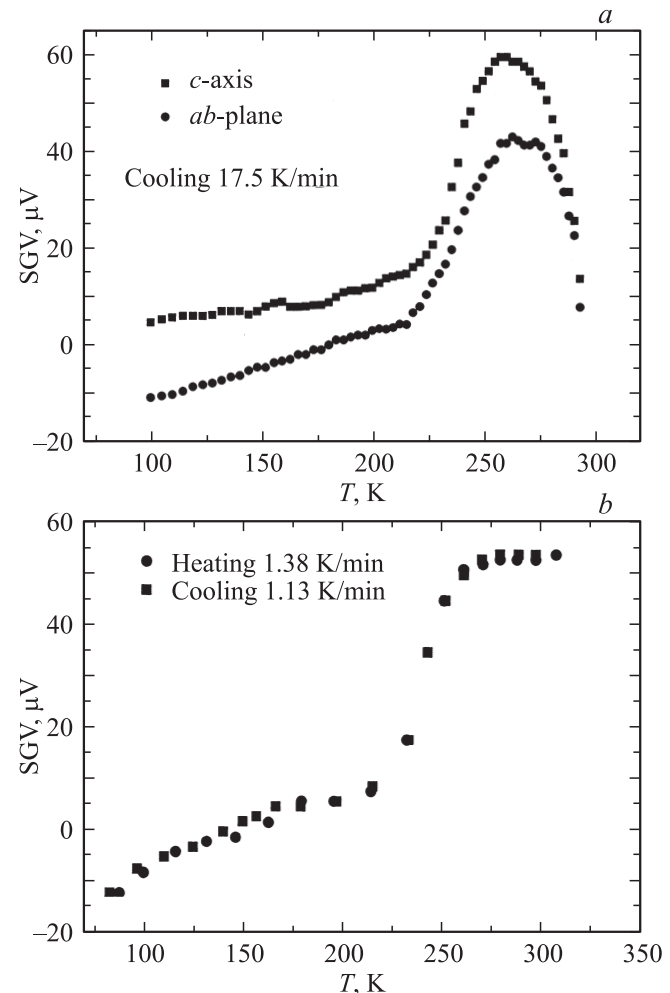


Рис. 4. Температурные зависимости спонтанной генерации электрического напряжения (SGV) в $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$: *a* — для двух образцов, вырезанных вдоль c -оси или вдоль ab -плоскости при охлаждении образца со скоростью 17.5 К/мин; *b* — для образца, вырезанного вдоль c -оси при охлаждении со скоростью 1.13 К/мин и нагревании со скоростью 1.38 К/мин.

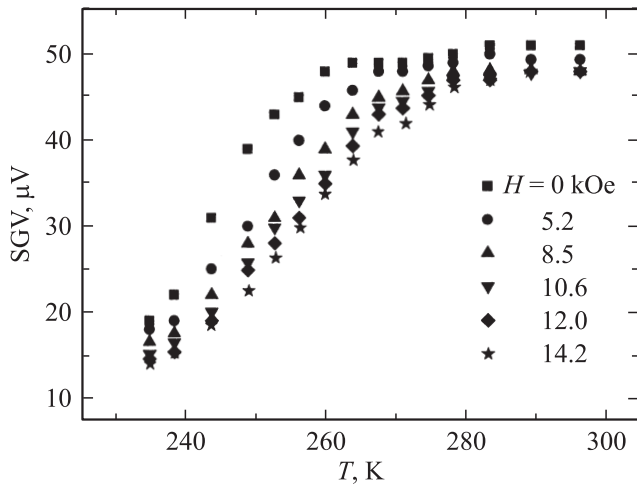


Рис. 5. Температурная зависимость спонтанной генерации электрического напряжения образца $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, вырезанного вдоль c -оси, в различных магнитных полях.

ных, антиферромагнитных A -типа и антиферромагнитных SE -типа. В кластерах последнего типа имеется еще зарядовое упорядочение. Максимум на кривой СГЭН(T) может быть вызван одновременным термальным разрушением зарядового упорядочения и антиферромагнитного порядка SE -типа, так как при $T \sim 140$ К существуют магнитные кластеры только этого типа. Очевидно, для СГЭН необходимо присутствие в образце кластеров с разными электрическими зарядами. В зарядово-упорядоченных кластерах ионы Mn , занятые электронами (Mn^{3+}), чередуются с ионами Mn без электронов (Mn^{4+}). Таким образом, лишние по отношению к ионам Mn^{4+} электроны фиксированы в кластере. Поэтому имеется разность потенциалов между кластером и любой точкой парамагнитной матрицы, которая лишена носителей заряда. Эти кластеры симметрично расположены в образце из-за кулоновского отталкивания, если они идентичны. В этом случае электрическое поле от каждого кластера гасится электрическим полем от соседних кластеров, и в целом спонтанное напряжение между противоположными гранями образца отсутствует. Но размеры кластеров могут различаться, и в этом случае СГЭН должна быть. Очевидно, разброс размеров кластеров шире в температурном районе фазового перехода от антиферромагнитной SE -типа фазы к парамагнитной фазе, чем при меньших температурах, что объясняет максимум СГЭН при $T = T_m$. Следует указать, что СГЭН наблюдалась также при $T < T_m$ вплоть до минимальной температуры измерений 78 К. В этой температурной области существуют ферромагнитные кластеры ферронного типа, в которых из-за выигрыша в энергии $s-d$ -обмена локализованы носители заряда. Антиферромагнитные кластеры A -типа, наоборот, лишены носителей заряда. Кроме того, как указывалось выше, Рунов с соавторами [10–13] при низких температурах наблюдали в этом составе ферромагнитные кластеры

с размером 180–250 Å, сосуществующие с большими кластерами в несколько тысяч ангстрем. Известно, что внешнее магнитное поле сильно влияет на размеры магнитных кластеров, особенно вблизи магнитных фазовых переходов [15], чем и объясняется понижение максимума СГЭН под действием магнитного поля.

Авторы благодарны А.М. Балбашову за приготовление монокристалла $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и его анализ.

Список литературы

- [1] T. Takahashi, O. Yamada. *J. Phys. Chem. Solids* **17**, 161 (1976).
- [2] A.D. Johnson, P.I. Katz. *J. Appl. Phys.* **48**, 73 (1977).
- [3] Ю.Н. Коваль, А.И. Молин. *ФММ* **49**, 1099 (1980).
- [4] В.В. Кокорин, В.А. Черненко. *ФММ* **60**, 285 (1985).
- [5] E.M. Levin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *Phys. Rev. B* **63**, 4110 (2001).
- [6] M. Zou, H. Tang, D.L. Schlagel, T.A. Lograsso, K.A. Gschneidnerand, V.K. Pecharsky. *J. Appl. Phys.* **99**, 304 (2006).
- [7] M. Zou, J.A. Sampaio, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *Phys. Rev. B* **80**, 2403 (2009).
- [8] Э.Л. Нагаев. *Физика магнитных полупроводников*. Наука, М. (1979). 431 с.
- [9] Л.И. Королева. *Магнитные полупроводники*. Изд-во физфака МГУ, М. (2003). 312 с.
- [10] В.В. Рунов, Д.Ю. Чернышов, А.И. Курбаков, М.К. Рунова, В.А. Трунов, А.И. Окоороков. *ЖЭТФ* **118**, 1174 (2000).
- [11] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. *Phys. Rev. B* **60**, 12 191 (1999).
- [12] В.В. Рунов, X. Глаттли, Г.В. Капица, А.И. Окоороков, М.К. Рунова. *Письма в ЖЭТФ* **69**, 353 (1999).
- [13] V. Runov, H. Glattli, G. Kopitsa, A. Okorokov, M. Runova. *Physica B* **276–278**, 795 (2000).
- [14] А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин. *ЖЭТФ* **122**, 1063 (2002).
- [15] E.L. Nagaev. *Colossal magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductors*. Imperial College Press, London (2002).