Влияние магнитно-структурныхнеоднородностей на термоэдс, магнетотермоэдс, электросопротивление и магнитосопротивление манганита Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃

Л.И. Королева^{1,*a*}, А.С. Морозов^{1,*b*}, Э.С. Жакина¹, И.К. Баташев¹, А.М. Балбашов²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и физики конденсированного состояния.

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² Московский энергетический институт. Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.

E-mail: ^{*a*} koroleva@phys.msu.ru, ^{*b*} acp@mail.ru

Статья поступила 02.07.2015, подписана в печать 20.11.2015.

Исследуется монокристаллический образец Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, состоящий из кластеров трех типов: антиферромагнитных СЕ-типа с зарядово-орбитальным упорядочением (ниже температуры Нееля $T_{\text{NCE}} \sim 145$ К) и А-типа с $T_{\text{NA}} \sim 220$ К, ферромагнитных (ФМ) при $234 \leqslant T \leqslant 252$ К, а также ниже температуры Кюри $T_{\text{C}} = 248$ К существует ФМ металлическая фаза. Для $\text{Nd}_{0.5} \text{Sr}_{0.5} \text{MnO}_3$ изучены термоэдс S, магнетотермоэдс $\Delta S/S$, электросопротивление ρ и магнитосопротивление $\Delta \rho / \rho$ в зависимости от температуры T и магнитного поля H. Термоэдс отрицательна, что указывает на преобладающий электронный тип проводимости. На кривых термоэдс наблюдается резкий минимум в области температур $100 \leqslant T \leqslant 133$ K, близких к $T_{\rm NCE}$. В минимуме абсолютная величина S достигает ~ 53 мкВ/К. При дальнейшем повышении температуры абсолютная величина S быстро уменьшается и при 200 К равна 7 мкВ/К. Затем наблюдается небольшое уменьшение S и в минимуме при температуре 254 К, близкой к $T_{\rm C}$, ее абсолютная величина равна 15 мкВ/К. Под действием магнитного поля абсолютная величина термоэдс уменьшается, т.е. наблюдается отрицательная магнетотермоэдс. На кривых $\{\Delta S/S\}(T)$ наблюдается острый минимум при T = 130 K, близкой к $T_{\rm NCE}$, в котором магнетотермоэдс достигает гигантской величины $\sim 45\%$ при H = 13.23 кЭ. Вблизи температуры Кюри наблюдается широкий минимум на кривых $\{\Delta S/S\}(T)$, при этом в максимальном магнитном поле измерения 13.23 кЭ ее величина достигает также большой величины ~ 15%. Эти гигантские величины магнетотермоэдс означают, что зарядово-орбитально упорядоченные нанокластеры или нанокластеры ферронного типа вносят основной вклад в термоэдс всего образца. Поведение кривых $\rho(T)$ и $\{\Delta \rho/\rho\}(T)$ похоже на поведение S(T) и $\{\Delta S/S\}(T)$, что согласуется с данным выводом.

Ключевые слова: магнитный полупроводник, термоэдс, магнетотермоэдс, электросопротивление, магнитосопротивление, кластеры с СЕ-типом антиферромагнитного порядка, ферроны. УДК: 537.6, 537.9. PACS: 75.50.Pp, 72.20.Pa.

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 оснащены 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

$$ZT = S^2 \sigma / k, \tag{1}$$

где S — коэффициент термоэлектрической силы или, как часто ее называют, термоэдс, σ — удельная электропроводность и k — коэффициент теплопроводности. В настоящее время КПД наилучших термоэлектрических материалов не превышает единицы. Наилучшим термоэлектрическим материалом, начиная с прошлого века, считается Bi₂ Te₃ с некоторыми добавками или приготовленный разными способами.

Как будет показано далее в нашей статье, величину термоэдс в магнитных полупроводниках можно менять в широких пределах путем легирования. Это связано с тем, что в магнитных полупроводниках существуют особые магнитно-примесные состояния, которых нет в немагнитных полупроводниках. Как было показано Э. Л. Нагаевым [1], в магнитном полупроводнике электрон донора или дырка акцептора из-за выигрыша в энергии *s*-*d*-обмена локализуется около примесного иона и поддерживает вокруг него ферромагнитный (ФМ) порядок среди магнитных ионов. Такие наноразмерные квазичастицы получили название ферронов. В невырожденных магнитных полупроводниках существуют индивидуальные ферроны, в которых один электрон примеси локализован в ферроне, а в вырожденных магнитных полупроводниках повышена электронная плотность внутри него. В ФМ-полупроводниках ферроны существуют вблизи температуры Кюри Т_С, а в антиферромагнитных (АФМ) полупроводниках — начиная с температуры T = 0 К. Кулоновское отталкивание и межфазовая поверхностная энергия определяют топологию магнитно-двухфазного состояния. Поэтому ферроны имеют форму сфер, симметрично расположенных в матрице. Яназе и Касуя [2] показали, что внутри ферронов кристаллическая решетка сжата, хотя и обладает той же кристаллической структурой, что и матрица. Вследствие этого, а также из-за повышенной концентрации носителей заряда в них можно ожидать отличие термоэдс внутри ферронов от термоэдс матрицы. Известно, что в некоторых составах манганитов, например в $\operatorname{Re}_{0.5+x}\operatorname{Sr}_{0.5-x}\operatorname{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$, Re – редкоземельный ион), наряду с ФМ-кластерами ферронного типа и АФМ-кластерами А-типа существуют наноразмерные АФМ-кластеры СЕ-типа с зарядово-орбитальным (СО) упорядочением, смещающим кислородные ионы, вследствие чего кристаллическая структура внутри них становится моноклинной (*P2*₁/*m*), в отличие от орторомбической *Imma* [3–5]

в другой части кристалла. Вследствие этого, а также из-за повышенной концентрации носителей заряда в них, внутри нанокластеров с СО-упорядочением можно ожидать отличие термоэдс в них от термоэдс матрицы. Как будет показано далее в нашей статье на примере состава Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, именно такие два типа наночастиц определяют величину термоэдс в рассматриваемых манганитах.

В настоящей работе экспериментально изучена термоэдс S и магнетотермоэдс $\Delta S/S =$ $= \{S_H - S_{H=0}\}/S$ монокристаллического образца $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Наличие указанного выше фазового разделения в рассматриваемом соединении радикально изменяет его физические свойства. Так, по данным работ [4, 5], в Nd_{0/5}Sr_{0.5}MnO₃ происходит резкий скачок электросопротивления при переходе от металлического ФМ-состояния к изолирующему АФМ СЕ-типа при $T_{\rm CO} = 148$ К. При этом изолирующее АФМ СЕ-типа состояние переходит в ФМ-проводящее под действием магнитного поля *H* = 7 Тл. Магнитные фазы в этом соединении были идентифицированы из данных нейтронной дифракции и синхротронного рентгеновского рассеяния с высоким разрешением [3-7]. Так, при 300 К образец, имеющий орторомбическую кристаллическую структуру Ітта, находится в парамагнитном состоянии. В области температур $234 \leqslant T \leqslant 248$ К сосуществуют парамагнитная фаза и ФМ-кластеры. При понижении температуры при T = 220 К появляется АФМ-фаза А-типа, лишенная носителей заряда, с измененными параметрами решетки, но без изменения типа симметрии Ітта. Ниже температуры Кюри T_C = 248 К существует ФМ-металлическая фаза с таким же типом кристаллической симметрии, что и АФМ-фаза А-типа. Затем, начиная с T_{NCE} = 145 К, развивается фаза с зарядово-орбитальным упорядочением d_{z2}-орбиталей и СЕ-типом $A\Phi M$ -порядка, обладающая моноклинной ($P2_1/m$) структурой. Следует заметить, что температуры T_{NCE} и T_C немного различаются по данным различных исследователей. Так, $145 \leqslant T_{\rm NCE} \leqslant 162$ К, $234 \leqslant T_{\rm C} \leqslant 255$ К [3–7]. По данным работы [4], при T = 125 K, т.е. ниже $T_{\rm NCE}$, объем АФМ-фазы СЕ-типа составляет 59.4%, ФМ - 19% и АФМ А-типа — 21.6%. Под действием магнитного поля 6 Тл АФМ-фаза СЕ-типа полностью переходит в ФМ-состояние, а объем ФМ-фазы возрастает до 90%. При этом объем АФМ фазы А-типа уменьшается до 10%. Описанные выше результаты указывают на то, что рассматриваемый состав состоит из кластеров трех типов: ферромагнитных с орторомбической кристаллической структурой Ітта, антиферромагнитных А-типа с такой же кристаллической структурой и антиферромагнитных СЕ-типа с зарядово-орбитальным упорядочением, обладающих моноклинной (P21/m) структурой. То есть в «ферромагнитной» области преобладает ферромагнитная фаза, а в «антиферромагнитной» — СЕ-типа антиферромагнитные кластеры с зарядово-орбитальным упорядочением. Эти результаты согласуются с предсказаниями работы [8], что по причине того, что очень трудно приготовить наполовину легированные манганиты, в которых должен бы быть переход от ферромагнитной фазы к антиферромагнитной СЕ-типа фазе, при малейшем отклонении от стехиометрии происходит распад системы на перечисленные выше кластеры трех магнитных типов.

1. Экспериментальная методика

Монокристаллический образец Nd_{0.5} Sr_{0.5} MnO₃ был выращен методом бестигельной зонной плавки. Фазовый состав и параметры решетки контролировались с помощью рентгеновского дифрактометра Siemens D5000. Образец представлял собой однофазный перовскит.

При измерении термоэдс и магнетотермоэдс на один конец образца, имеющего форму параллелепипеда, наматывалась тонкая константановая проволока, с помощью которой создавался градиент температуры, равный 5 К. К образцу подводились три термопары медь-константан, измеряющие температуру концов и середины образца. Термоэдс измерялась 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 МОм. Образец помещался во вставку, из которой был откачан воздух, которая, в свою очередь, опускалась в дьюар с жидким азотом. Температура образца регулировалась электропечью, намотанной бифилярно на внутреннюю поверхность вставки. Дьюар со вставкой помещался между полюсами электромагнита, что позволяло изучать влияние магнитного поля на термоэдс. Удельное электросопротивление и магнитосопротивление также были изучены с помощью аналогово-цифрового комплекса NI-9211. Измерения термоэдс и удельного электросопротивления ρ производились на двух образцах, вырезанных из монокристалла в форме одинаковых параллелепипедов. Самое длинное ребро было параллельно *с*-оси или *аb*-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.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости термоэдс S и магнетотермоэдс $\Delta S/S$ в некоторых магнитных полях монокристаллического образца. Видно, что термоэдс отрицательна, что



Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс S в разных магнитных полях монокристаллического образца $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$



Рис. 2. Температурная зависимость магнетотермоэдс $\Delta S/S$ в разных магнитных полях монокристаллического образца $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

указывает на преобладающий электронный тип проводимости. При этом на кривых S(T) наблюдается резкий минимум в области температур $100 \leqslant T \leqslant 133$ К, близких к $T_{
m NCE}$. В минимуме абсолютная величина S достигает ~ 53 мкВ/К. При дальнейшем повышении температуры абсолютная величина S быстро уменьшается и при 200 К равна 7 мкВ/К. Затем наблюдается небольшое уменьшение S и в минимуме при температуре 254 K, близкой к Тс, ее абсолютная величина равна 15 мкВ/К. На рис. 2 показана температурная зависимость магнетотермоэдс $\Delta S/S$. Видно, что под действием магнитного поля термоэдс уменьшается, т.е. наблюдается отрицательная магнетотермоэдс. При этом на кривых $\{\Delta S/S\}(T)$ наблюдается острый минимум при T = 130 К, близкой к $T_{\rm NCE}$, в котором отрицательная магнетотермоэдс достигает гигантской величины $\sim 45\,\%$ в магнитном поле 13.23 кЭ. В области температуры Кюри наблюдается широкий минимум на кривых $\{\Delta S/S\}(T)$, при этом в максимальном магнитном поле измерения 13.23 кЭ ее величина достигает также большой величины ~ 15%.

На рис. З показана температурная зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$ и на рис. 4 — магнитосопротивления $\{\Delta \rho / \rho\}(T)$ (здесь $\Delta \rho = \rho_H - \rho_{H=0}$). Из сравнения рис. 1 и 3, а также 2 и 4 видно, что поведение термоэдс и удельного электросопротивления, а также магнетотермоэдс и магнетосопротивления похожи в области низких температур, включающей область T_{NCE}. Наблюдается резкое возрастание ρ и абсолютной величины S и гигантские минимумы отрицательных $\Delta \rho / \rho$ и $\Delta S / S$ в области T_{NCE}. Однако в области температуры Кюри ФМ-фазы мы наблюдали размытые минимумы только на кривых S(T) и $\{\Delta S/S\}(T)$, а на кривых $\rho(T)$ не было особенностей в этой температурной области, хотя и наблюдалась небольшое различие между кривыми $\{\Delta S/S\}(T)$, измеренными в разных магнитных полях. По-видимому, это связано с очень низким удельным электросопротивлением кристалла в ФМ-области, составлявшим всего $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Это указывает на то, что большая часть образца находится в ферромагнитном проводящем состоянии. Однако наличие небольших размытых минимумов на кривых S(T) и $\{\Delta S/S\}(T)$ вблизи $T_{\rm C}$ указывает на то, что небольшая часть ФМ-фазы состоит из изолированных ФМ кластеров ферронного типа.

Гигантская отрицательная величина магнетотермоэдс в области $T_{\rm NCE}$ и $T_{\rm C}$ означает, что термоэдс почти исчезает при термальном разрушении АФМ-кластеров СЕ-типа с СО-упорядочением и ферронов. Как указывалось во введении, внутри ферронов постоянные решетки уменьшены [2], а в АФМ-кластерах СЕ-типа с СО-упорядочением даже изменен тип кристаллической симметрии. Измененная кристаллическая решетка и повышенная концентрация носителей заряда (электронов) в этих нанокластерах вызывает изменение термоэдс в них

 $R, OM \cdot M$



Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ в разных магнитных полях монокристаллического образца Nd_{0.5} Sr_{0.5} MnO₃



Рис. 4. Температурная зависимость магнетосопротивления $\Delta \rho / \rho$ в разных магнитных полях монокристаллического образца $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

по сравнению с термоэдс оставшейся части образца, состоящей из АФМ-нанокластеров А-типа, лишенных носителей заряда.

Слабый электрический ток ~ 10^{-11} А, протекающий при измерении термоэдс, вполне может вызвать эффект Пельтье на нанокластере ферронного типа или на нанокластере с СО-упорядочением, т. е. разность температур ΔT между противоположными концами нанокластера, что и приводит к термоэдс S_1 на каждом нанокластере. Учитывая тот факт, что количество указанных нанокластеров определяется концентрацией ионов стронция, вклад от них в суммарную термоэдс образца будет значительным. На рис. 5 показана схема образца с такими кластерами. Вклад каждого нанокластера в термоэдс всего образца составляет ($S_1 - S_2$) ΔT . Здесь S_2 — термоэдс образца при отсутствии таких кластеров.



Рис. 5. Схематическое изображение магнитнополупроводникового образца, содержащего нанокластеры ферронного типа или с зарядово-орбитальным упорядочением при измерении термоэдс (*a*), один кластер с эффектом Пельтье (*б*)

Этот вклад влияет на эффективное значение S всего образца. Приложение магнитного поля к образцу вблизи T_{NCE}, ускоряющее термическое разрушение АФМ-порядка внутри кластеров, вызывает резкое падение термоэдс всего образца. Как показано в [1], внешнее магнитное поле увеличивает кинетическую энергию носителей заряда внутри ферронов и тем самым облегчает их переход в делокализованное состояние, т.е. способствует разрушению ферронов. Гигантская величина $\Delta S/S$, описанная выше, означает, что зарядово-орбитально упорядоченные нанокластеры или нанокластеры ферронного типа вносят основной вклад в термоэдс всего образца. Это означает, что в легированных магнитных полупроводниках величина термоэдс может быть значительно повышена по сравнению с чистыми за счет увеличения концентрации примеси и объема образца. В этом случае один образец может заменить батарею из последовательно соединенных термоэлектрических материалов, как видно из рис. 5. Тем самым показано, что магнитно-структурные неоднородности в магнитных полупроводниках могут сильно регулировать и увеличивать величину термоэдс, что важно для практических применений.

Заключение

В настоящей работе обнаружено, что в составе магнитного полупроводника Nd_{0.5} Sr_{0.5} MnO₃ термоэдс в основном определяется присутствием в нем наноразмерных магнитнопримесных состояний носителей заряда — примесных ферронов и кластеров с СЕ-типом AФМ-упорядочения, в которых имеет место зарядово-орбитальное упорядочение носителей заряда. Очевидно, что такое же поведение термоэдс и магнетотермоэдс можно ожидать в других магнитных полупроводниках, а величина термоэдс в них должна зависеть от концентрации примеси и объема образца, которые определяют количество указанных нанокластеров. Кроме того, в магнитных полупроводниках имеется дополнительная степень свободы у термоэдс — ее величину можно регулировать в широких пределах магнитным полем. В настоящее время определение КПД этого нового термоэлектрического материала затруднено ввиду следующих причин. Как следует из выражения (1), его величина кроме термоэдс зависит от удельной электропроводности σ и коэффициента теплопроводности k. Как указывалось в тексте статьи, из существования гигантской отрицательной магнетотермоэдс в этом составе следует, что максимальная величина термоэдс вызвана в основном нанокластерами ферронного или зарядово-орбитально упорядоченного типов. Поэтому определение k в таких нанокластерах в настоящее время затруднено.

Таким образом, магнитная неоднородность в комбинации со структурной неоднородностью оказывают сильное влияние на термоэдс и магнетотермоэдс в магнитных полупроводниках. Величину термоэдс в данном случае можно регулировать магнитным полем. Данное исследование открывает новый путь поиска материалов с большой термоэдс, регулируемой магнитным полем.

Список литературы

- 1. Nagaev E.L. // Phys. Rep. 2001. 346. P. 387.
- Yanase A., Kasuya T. // J. Phys. Soc. Jap. 1968. 25. P. 1025.
- Woodward P.M, Cox D.E., Vogt T. et al. // Chem. Mater. 1999. 11. P. 3528.
- Mahendiran R., Ibarra M.R., Maignan A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. 82. P. 2192.
- *Ritter C., Mahendiran R., Ibarra M.R.* et al. //Phys. Rev. B. 2000. 61. P. R9229.
- Kawano H., Kajimoto R., Yoshizawa H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. 78. P. 4253.
- Du C.-H, Ghazi M.E., Hatton P.D. et al. // J. Appl. Phys. 2008. 104. P. 3517(1-4).
- Dagoto E., Hotta T., Moreo A. // Phys. Rep. 2001. 344.
 P. 1.

The influence of magnetic and structural heterogeneity on thermopower, magnetothermopower, electrical resistivity, and magnetoresistivity of $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ manganite

L. I. Koroleva^{1,a}, A. S. Morozov^{1,b}, E. S. Zhakina¹, I. K. Batashev¹, A. M. Balbashov²

¹Department of General Physics and Condensed Matter Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

² National Research University «MPEI». Moscow 111250, Russia.

E-mail: ^a koroleva@phys.msu.ru, ^b acp@mail.ru.

The thermopower, S, magnetothermopower, $\Delta S/S$, resistivity, ρ , and magnetoresistivity, $\Delta \rho/\rho$, depending on the temperature T and magnetic field H, have been studied in an $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ single crystal consisting of three types of clusters: an antiferromagnetic CE-type with charge-orbital ordering (below the Neel temperature $T_{\rm NCE} \sim 145$ K) and an A-type with $T_{\rm NA} \sim 220$ K; a ferromagnetic at $234 \leqslant T \leqslant 252$ K, and a ferromagnetic metal phase below the Curie temperature $T_{\rm C}=248\,$ K. The thermopower was found to be negative, indicating the dominance of the electronic type of conductivity. In the S(T) curves, a sharp minimum is observed in the temperature range of $100 \leqslant T \leqslant 133$ K, close to $T_{\rm NCE}$, where the absolute S value attains 53 μ V/K. With a further increase in temperature, the absolute S value decreases rapidly; at 200 K it is equal to 7 μ V/K. It then slightly increases, reaching its maximum value of 15 μ V/K at a temperature of 254 K, which is close to $T_{\rm C}$. The absolute thermopower decreased under the influence of the magnetic field; i.e., a negative magnetothermopower occurs. In $\{\Delta S/S\}(T)$ curves, a sharp minimum is observed at $T=130\,$ K close to $T_{
m NCE},$ where the magnetothermopower reaches a huge value of $\sim 45\%$ at H = 13.23 kOe. A broad minimum in the $\{\Delta S/S\}(T)$ curves is observed near the Curie temperature and its value is also high, viz., $\sim 15\%$ in the maximum measuring magnetic field of 13.23 kOe. The extremely high magnetothermopower values mean that the charge-orbital ordered nanoclusters or ferron type make the main contribution to the thermopower of the entire sample. The behavior of the $\rho(T)$ and $\{\Delta \rho/\rho\}(T)$ curves is similar to that of the S(T) and $\{\Delta S/S\}(T)$ dependencies, which is in agreement with this conclusion.

Keywords: magnetic semiconductor, thermopower, magnetothermopower, electrical resistivity, magnetoresistivity, clusters with the CE type of antiferromagnetic ordering, ferrons. PACS: 75.50.Pp, 72.20.Pa. *Received 2 July 2015*.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2016. 71, No. 1. Pp. 118-122.

Сведения об авторах

- 1. Королева Людмила Ивановна доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-28-47, e-mail: koroleva@phys.msu.ru.
- 2. Морозов Артем Сергеевич аспирант; тел.: (495) 939-28-47, e-mail: acp@mail.ru.
- 3. Жакина Элина Сергеевна студентка; тел.: (495) 939-28-47, e-mail: tsunadelm@yandex.ru.
- 4. Баташев Иван Кириллович студент; тел.: (495) 939-28-47, e-mail: vigvagvig@yandex.ru.
- 5. Балбашов Анатолий Михайлович доктор тех. наук, гл. науч. сотрудник; тел. (495) 362-74-76, e-mail: balbashovam@mpei.ru.