

05,19

Влияние магнитной и структурной неоднородности на термоэдс, магнетотермоэдс и спонтанную генерацию электрического напряжения в манганите $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

© Л.И. Королева, А.С. Морозов, Е.С. Жакина

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

E-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 18 ноября 2013 г.)

На монокристаллических образцах $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, состоящих из магнитных кластеров трех типов (ферромагнитных с температурой Кюри $T_C = 134$ К, антиферромагнитных А-типа с температурой Нееля $T_{NA} \geq T_C$ и антиферромагнитных СЕ-типа с $T_{NCE} = 240$ К), изучены термоэдс α и магнетотермоэдс $\Delta\alpha/\alpha$. На кривых их температурной зависимости обнаружены экстремумы в районе T_{NCE} , а именно широкий максимум на кривой $\alpha(T)$ и острый минимум на кривой $\{\Delta\alpha/\alpha\}(T)$. Отрицательная магнетотермоэдс в минимуме достигала гигантской величины 50% в магнитном поле 13.2 кОе. Показано, что термоэдс вызвана в основном существованием антиферромагнитных кластеров СЕ-типа, внутри которых существует зарядово-орбитальное упорядочение (СО), смещающее кислородные атомы. Измененная кристаллическая решетка внутри этих кластеров вызывает изменение величины термоэдс внутри них. Эта термоэдс влияет на падение напряжения на образце при измерении термоэдс и, следовательно, на эффективное значение α всего образца. Наложение магнитного поля в районе T_{NCE} , ускоряющее разрушение антиферромагнитного порядка СЕ-типа, вызывает резкое падение термоэдс всего образца. Это означает, что антиферромагнитные кластеры СЕ-типа с СО-упорядочением вносят основной вклад в термоэдс всего образца.

1. Введение

В настоящее время практическое применение термоэлектричества ограничивается в основном термоэлементами для измерения температуры. В других устройствах, таких как термоэлектрический генератор, холодильник и нагреватели для отопления и подогрева, оно не применяется из-за низкого КПД, хотя указанные устройства на основе немагнитных полупроводников и обладают более высоким КПД, чем устройства на металлах. Как показано далее, применение для указанных целей неоднородных магнитных полупроводников может значительно расширить границы использования термоэлектричества. В настоящей работе в широком интервале температур исследованы термоэдс и влияние на нее магнитного поля в манганите $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Ранее в этом соединении были обнаружены гигантские эффекты магнитосопротивления и объемной магнитострикции [1]. С помощью изучения данных нейтронной и электронной дифракции, а также магнитных свойств системы $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1$), предпринятого в работах [2–5], было установлено, что она содержит кластеры трех типов: ферромагнитные, антиферромагнитные А-типа и антиферромагнитные СЕ-типа с зарядово-орбитальным упорядочением. При этом в ферромагнитных кластерах сосредоточены носители заряда, а антиферромагнитные кластеры А-типа лишены их. В антиферромагнитных кластерах СЕ-типа имеет место зарядово-орбитальное упорядочение, смещающее кислородные ионы. Вследствие этого в них наблюдается более искаженная кристаллическая структура, чем в

остальной части кристалла. В составе $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ферромагнитные кластеры имеют температуру Кюри $T_C = 126$ К, антиферромагнитные кластеры А-типа — температуру Нееля $T_{NA} \geq T_C$, а антиферромагнитные кластеры СЕ-типа — температуру Нееля $T_{NCE} > 180$ К.

2. Эксперимент

Монокристаллические образцы $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ были выращены методом бестигельной зонной плавки и охлаждены в атмосфере кислорода. 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 α и магнетотермоэдс $\Delta\alpha/\alpha$ на один конец образца, имеющего форму параллелепипеда, наматывалась печка из тонкой константановой проволоки, с помощью которой создавался градиент температуры, равный 5 К. К образцу подводились три термодпары медь–константан, измеряющие температуру концов и середины образца. Образец помещался в откачанную 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. Были также изучены намагниченность образца с помощью СКВИД-магнитометра и парамагнитная восприимчивость с помощью весового

метода с электромагнитной компенсацией. Измерения термоэдс и намагниченности M проводились 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 $\alpha(T)$, $\alpha(H)$, $\{\Delta\alpha/\alpha\}(T)$ и $\{\Delta\alpha/\alpha\}(H)$ практически не различались для двух параллелепипедов, что свидетельствует о малой магнитной и кристаллографической анизотропии в них.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $\{1/\chi\}(T)$. Как видно из этого рисунка, зависимость $\{1/\chi\}(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейсса с парамагнитной точкой Кюри $\Theta = 270$ К. На рис. 2 представлена температурная

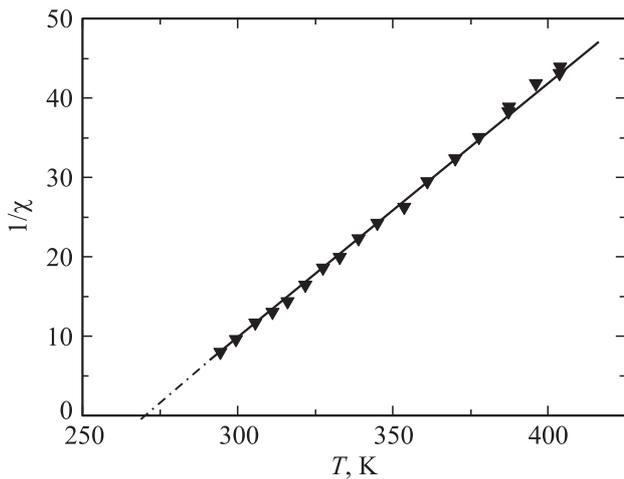


Рис. 1. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

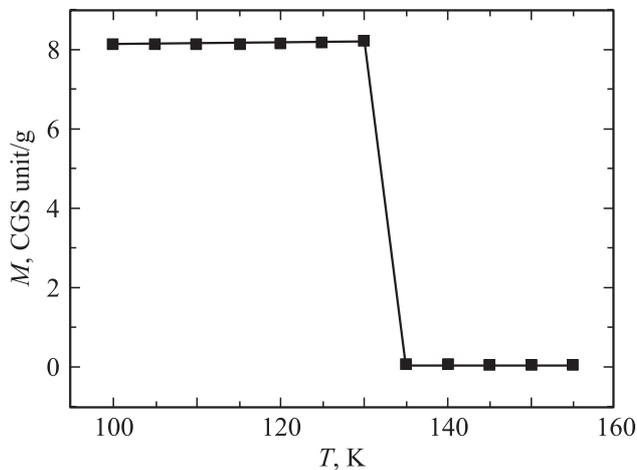


Рис. 2. Зависимость намагниченности от температуры в магнитном поле 100 Oe для состава $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

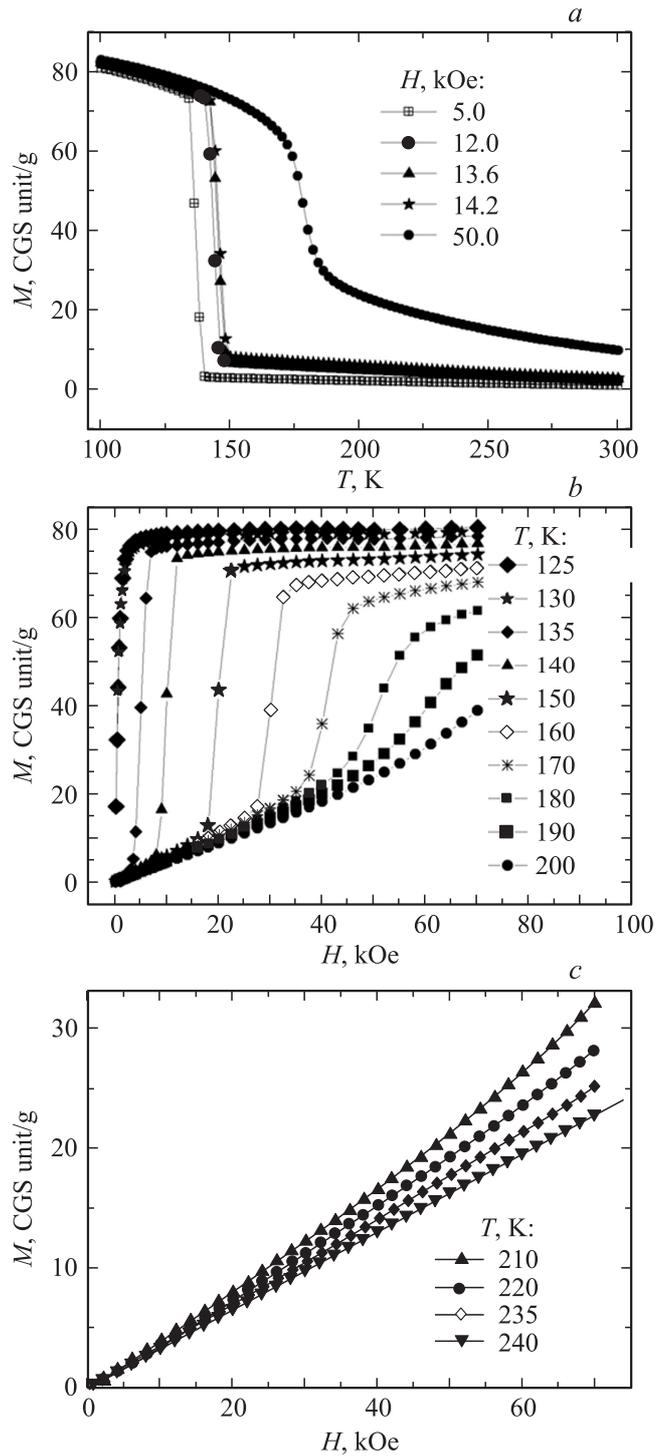


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности при различных магнитных полях (a); зависимость намагниченности от магнитного поля при различных температурах (b, c) для состава $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

зависимость намагниченности, измеренная в слабом магнитном поле $H = 100$ Oe. Из этого рисунка видно, что величина M резко падает при температуре 134 К, т.е. эта величина является температурой Кюри ферромагнитных кластеров. Она близка к величине $T_C = 126$ К,

определенной в [2–5]. Таким образом, величина Θ значительно выше температуры T_C . Это указывает на то, что в области температур $T_C < T < \Theta$ присутствуют антиферромагнитные кластеры SE-типа с зарядовым упорядочением, размер которых, возможно, меняется с температурой. Отжиг в кислороде, произведенный при приготовлении образца, закрывает разорванные связи Mn–V–Mn (где V — вакансия кислорода) и тем самым увеличивает долю антиферромагнитной фазы SE-типа с зарядовым упорядочением. На рис. 3, *a–c* приводятся зависимости намагниченности от температуры и магнитного поля в сильных магнитных полях до 70 кОе. Из рис. 3, *a* видно, что переход от фазы со спонтанной намагниченностью к парамагнитной фазе сильно размыт. Как указывалось выше, это связано с присутствием в образце магнитных кластеров трех типов. Как видно из рис. 3, *b*, на изотермах намагниченности выше точки Кюри сначала наблюдается линейное возрастание, вызванное намагничиванием антиферромагнитных кластеров, и затем в области магнитных полей $H_{C1} \leq H \leq H_{C2}$ — резкий скачок, вызванный переходом антиферромагнитных кластеров SE-типа в ферромагнитное состояние. Из рис. 3, *c* видно, что зависимость намагниченности от магнитного поля становится линейной при $T \sim 240$ К, которую можно считать температурой одновременного разрушения антиферромагнитного порядка SE-типа T_{NCE} и зарядового упорядочения. При разрушении последнего происходит существенная перестройка кристаллической решетки, т.е. это аналог фазового перехода первого рода [6].

В настоящей работе исследованы зависимости термоэдс α и эффекта магнетотермоэдс $\Delta\alpha/\alpha = (\alpha_H - \alpha_{H=0})/\alpha$ от температуры и магнитного поля для описанного выше монокристалла. На рис. 4, 5, *a* показаны температурные зависимости $\alpha(T)$ и $\{\Delta\alpha/\alpha\}(T)$ в различных магнитных полях, а на рис. 5, *b* — зависимость $\Delta\alpha/\alpha$ от величины магнитного поля при температуре 240 К. Как видно из рис. 4, на кривых $\alpha(T)$ наблю-

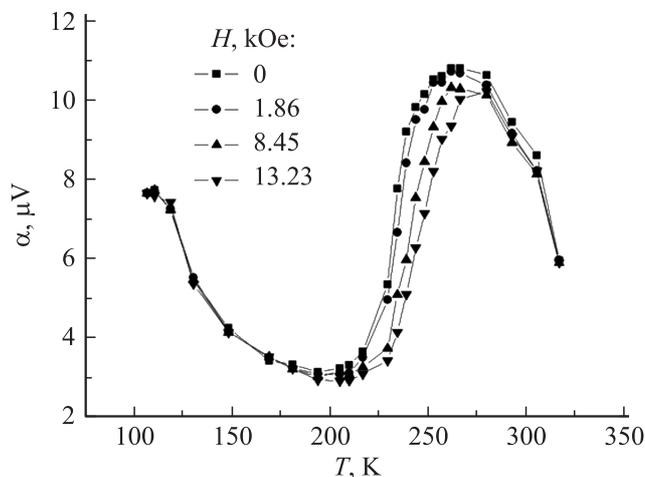


Рис. 4. Температурная зависимость термоэдс при различных магнитных полях для состава $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

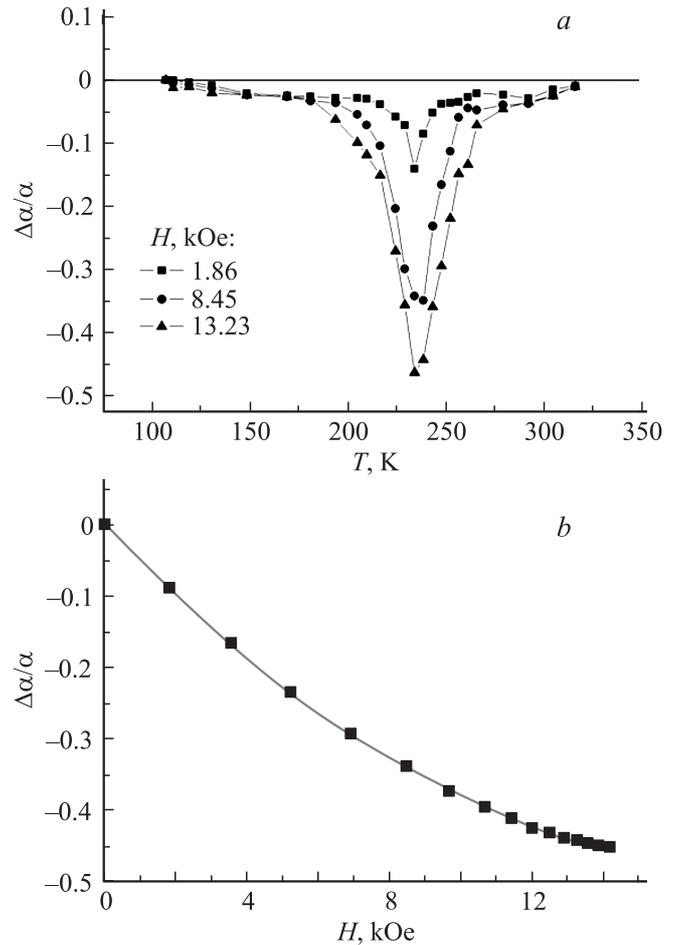


Рис. 5. Зависимость магнетотермоэдс от температуры при различных магнитных полях (*a*) и зависимость магнетотермоэдс от магнитного поля при температуре 240 К (*b*) для состава $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

дается широкий максимум в области парамагнитной температуры Кюри $\Theta = 270$ К; температура $T_{NCE} = 240$ К также захватывается этим максимумом. Под действием магнитного поля указанный максимум понижается и немного смещается к более высоким температурам. Из рис. 5, *a* видно, что на кривых $\{\Delta\alpha/\alpha\}(T)$ наблюдается резкий минимум при температуре Нееля антиферромагнитных кластеров SE-типа. Это означает, что при термическом разрушении антиферромагнитного порядка SE-типа и связанного с ним зарядового упорядочения магнетотермоэдс резко уменьшается и при температуре Нееля ее абсолютная величина $|\Delta\alpha/\alpha|$ достигает гигантской величины $\sim 50\%$ в магнитном поле 13.2 кОе. Как видно из рис. 5, *b*, в районе минимума на кривых $\{\Delta\alpha/\alpha\}(T)$ кривые $\{\Delta\alpha/\alpha\}(H)$ не насыщаются вплоть до максимальных полей измерения 13.2 кОе, так что в более сильных магнитных полях можно получить еще более высокие величины $|\Delta\alpha/\alpha|$.

Из отмеченного выше следует, что термоэдс в соединении $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ при температурах, превышаю-

ших точку Кюри ферромагнитных кластеров, вызвана в основном существованием антиферромагнитных кластеров SE-типа, внутри которых существует зарядовое и орбитальное упорядочение, которое смещает кислородные атомы. Измененная кристаллическая решетка внутри этих кластеров вызывает изменение величины термоэдс внутри них. Пусть внутри зарядово-орбитально (СО) упорядоченных кластеров величина термоэдс будет равна α_1 , а вне их — α_2 . Тогда ток, протекающий в образце при измерении термоэдс, вызывает эффект Пельтье на границах СО-кластера, т.е. нагрев одного конца и охлаждение другого, что создает в этом объеме внутреннюю термоэдс, которая равна $(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T$. Эта термоэдс влияет на падение напряжения на образце при измерении термоэдс и, следовательно, на эффективное значение α всего образца. Как видно из рис. 4, 5, наложение магнитного поля в области T_{NCE} , ускоряющее разрушение антиферромагнитного порядка SE-типа, вызывает резкое падение термоэдс всего образца. Это означает, что антиферромагнитные кластеры SE-типа с СО-упорядочением вносят основной вклад в термоэдс всего образца и с увеличением их концентрации величина α всего образца будет увеличиваться. Тем самым показано, что магнитно-структурные неоднородности могут сильно регулировать и увеличивать величину термоэдс, что важно для практических приложений.

Ранее мы наблюдали спонтанную генерацию электрического напряжения (СГЭН) в монокристаллическом образце такого же состава [7,8]. Разность потенциалов между концами образца, находящимися при одной и той же температуре, рассматривалась как спонтанная, так как источники тока отсутствовали в замкнутой цепи. В районе температуры 255 К наблюдался широкий максимум на кривой температурной зависимости СГЭН. Его высота уменьшалась на 40% в магнитном поле 14.2 кОе, т.е. зависимости термоэдс и СГЭН от температуры и магнитного поля похожи. Поэтому можно ожидать, что антиферромагнитные кластеры SE-типа ответственны за оба эти эффекта. Здесь следует указать, что при измерении СГЭН образец подсоединяется к вольтметру и слабый ток протекает по замкнутой цепи. Этот ток, протекая через антиферромагнитные кластеры SE-типа, вызывает эффект Пельтье на входе и выходе такого кластера. Этот эффект в свою очередь создает разность температур между ними, а следовательно, и термоэдс. При большом количестве антиферромагнитных кластеров SE-типа и их последовательном соединении эффект СГЭН может быть значительным.

4. Заключение

Таким образом, магнитная неоднородность в комбинации со структурной неоднородностью оказывает сильное влияние на термоэдс, магнетотермоэдс и ранее изученное нами явление спонтанной генерации электрического напряжения в составе $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Величину тер-

моэдс и спонтанной генерации электрического напряжения в данном случае можно регулировать магнитным полем. Данное исследование открывает новый путь поиска наноматериалов с большой термоэдс, регулируемой магнитным полем.

Авторы благодарны А.М. Балбашову за приготовление образцов и их анализ.

Список литературы

- [1] А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин. *ЖЭТФ* **122**, 5, 1063 (2002).
- [2] В.В. Рунов, Д.Ю. Чернышов, А.И. Курбаков, М.К. Рунова, В.А. Трунов, А.И. Окоороков. *ЖЭТФ* **118**, 1174 (2000).
- [3] С. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. *Phys. Rev. B* **60**, 12191 (1999).
- [4] В.В. Рунов, X. Глаттли, Г.В. Капица, А.И. Окоороков, М.К. Рунова. *Письма в ЖЭТФ* **69**, 353 (1999).
- [5] В.В. Рунов, X. Глаттли, Г.В. Капица, А.И. Окоороков, М.К. Рунова. *Physica, B* **276–278**, 795 (2000).
- [6] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [7] D.M. Zashchirinskii, L.I. Koroleva, A.S. Morozov, R. Szymczak. *J. Phys.: Conf. Ser.* **303**, 012062 (2011).
- [8] Д.М. Заширинский, Л.И. Королева, А.С. Морозов, Р. Шимчак. *ФТТ* **53**, 1935 (2011).