

# Коэффициент Нернста—Эттингсгаузена в дырочно-легированных манганитах

© Г.К. Ковальчук, В.Э. Гасумянц

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: glebkovalchuk@pisem.net

(Поступила в Редакцию 15 апреля 2005 г.)

Проведено систематическое исследование коэффициента Нернста—Эттингсгаузена (КНЭ) в дырочно-легированных манганитах систем  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{SmMnO}_3$  при температурах как выше, так и ниже температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние ( $T_c$ ). Полученные при  $T > T_c$  результаты указывают на то, что проводимость осуществляется за счет поляронов малого радиуса. Для всех исследованных составов значения нернстовской подвижности при  $T = 300$  К малы и составляют величины порядка  $0.1\text{--}2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , а время релаксации носителей заряда при  $T > T_c$  увеличивается с ростом энергии. В области температур ниже  $T_c$  КНЭ демонстрирует аномальное поведение. Обнаружен эффект гигантского КНЭ, проявляющийся в сильной зависимости значения КНЭ от измерительного магнитного поля и наличии пика на температурной зависимости КНЭ при  $T \approx T_c$ . При этом в области перехода в магнитоупорядоченное состояние вид зависимости гигантского КНЭ аналогичен зависимостям колоссального магнетосопротивления и гигантской магнитотермоэдс. Обсуждаются возможные причины аномального поведения КНЭ при  $T < T_c$ .

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках проекта 4853 программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ и гранта А04-2.9-661 для аспирантов.

PACS: 72.20.Mu, 72.20.Pa, 75.47.Lx

## 1. Введение

Система  $\text{ReMnO}_3$  (где Re — редкоземельный металл) привлекла к себе повышенное внимание после открытия в ней эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС), наблюдаемого в том числе и при комнатной температуре [1]. Несмотря на интенсивные исследования, механизм эффекта КМС до сих пор остается неясным. В течение долгого времени считалось, что этот эффект связан со способностью иона Mn проявлять переменную валентность и определяется в основном соотношением ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  [1]. Однако результаты работ последних лет показали, что такая точка зрения является упрощенной, и имеется целый ряд дополнительных факторов, влияющих на свойства этих сложных перовскитоподобных соединений [2]. При этом наиболее важными вопросами физики манганитов являются выяснение механизмов проводимости выше и ниже температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние ( $T_c$ ) и разработка методов их описания, а также выяснение характера и механизма влияния на значение  $T_c$  различных легирующих примесей, прежде всего двухвалентных металлов, замещающих редкоземельный элемент.

Одним из основных направлений исследования свойств манганитов является изучение и анализ температурных зависимостей кинетических коэффициентов в образцах с направленным изменением состава [1]. В настоящее время накоплен большой объем экспериментальных данных об особенностях поведения удельного сопротивления и в меньшей степени о коэффициентах термоэдс и Холла. Настоящая работа посвящена исследованию существенно менее изученного кинети-

ческого эффекта — поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена (НЭ) — являющегося достаточно информативным с точки зрения определения параметров носителей заряда. Известно, что исследование этого эффекта позволяет получать информацию о характере энергетической зависимости времени релаксации  $\tau(\varepsilon)$  и значении подвижности носителей заряда. При этом преимущества исследования эффекта НЭ ярко проявляются при использовании керамических образцов, так как в этом случае в отличие от измерений коэффициента Холла и удельного сопротивления на значение коэффициента НЭ (КНЭ,  $Q$ ) не оказывают влияние межзеренные границы. Отметим, что систематическое исследование поведения КНЭ ранее не проводилось, в литературе имеются данные только для образцов некоторых составов [3–5].

## 2. Образцы и методика эксперимента

В качестве объектов исследования выбраны дырочно-легированные манганиты систем  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{SmMnO}_3$  с частичной заменой редкоземельного иона на стронций. Выбор составов осуществлялся с целью получения образцов с различными значениями  $T_c$  (от 80 до 250 К), что позволило исследовать особенности поведения КНЭ в качественно различных температурных областях (выше и ниже  $T_c$ ). Дополнительно использовалось слабое легирование церием, которое, как было показано ранее, оказывает сильное влияние на эффект КМС. Авторы [6] отмечают, что легирование 5% Се приводит к значительному изменению  $T_c$  (на величину  $\sim 50$  К), при

этом вид зависимости магнетосопротивления вблизи  $T_c$  существенно трансформируется, а значение коэффициента КМС в слабых магнитных полях сильно возрастает.

Исследованные образцы получены по стандартной керамической технологии и имеют следующие составы:  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$  (S80),  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  (S81),  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  (S109),  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_{0.45}\text{MnO}_3$  (S110).

Для измерения зависимостей  $Q(T)$  тонкий ( $1-1.5 \cdot 10^{-1}$  см) образец размещался между двумя массивными медными блоками, в один из которых был вмонтирован нагреватель, что позволяло достигать при небольшом перепаде температур между медными блоками большого градиента температуры, а следовательно, увеличения полезного сигнала. Разность температур определялась с помощью дифференциальной  $\text{Cu}-\text{Sn}$  термопары, а температура образца контролировалась при помощи диода. С целью исключения электрического контакта между образцом и медными блоками образец был изолирован слюдяными прокладками. В измерительную цепь была введена компенсационная схема, позволяющая подавить или существенно понизить изначально присутствующий (при выключенном магнитном поле) паразитный сигнал термоэдс, возникающий за счет продольного перепада температуры и неравномерности теплового контакта образца с нагревателем. Для выделения напряжения НЭ на фоне сигналов четных по магнитному полю эффектов измерения проводились для двух противоположных направлений магнитного поля. Измерения велись в режиме нагревания измерительной ячейки, предварительно охлажденной жидким азотом.

Измерения проводились при  $T = 80-300$  К, при этом погрешность определения значений КНЭ при измерении зависимости  $Q(T)$  не превышала 10%, а минимальное надежно фиксируемое значение КНЭ в единицах подвижности  $Q/(k_B/e)$  при  $T = 300$  К составляло  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . Величина измерительного магнитного поля варьировалась в диапазоне от 0.3 до 1.8 Т.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Напомним, что значение КНЭ определяется как  $Q = \frac{d \cdot U_Q}{H \cdot l \cdot \Delta T}$ , где  $d$  — толщина образца в направлении перепада температуры;  $U_Q$  — напряжение эффекта НЭ;  $H$  — значение перпендикулярного образцу магнитного поля;  $l$  — расстояние между измерительными контактами;  $\Delta T$  — перепад температуры на образце.

Полученные экспериментальные температурные зависимости КНЭ в различных магнитных полях представлены на рис. 1–4. Для всех образцов КНЭ положителен во всем исследуемом интервале температур. При этом на всех зависимостях  $Q(T)$  отчетливо видны две области, различающиеся по характеру влияния магнитного поля. При  $T > T_c$  магнитное поле не влияет на измеряемое значение КНЭ, как и следует из классической теории кинетических явлений. Однако при  $T < T_c$  КНЭ

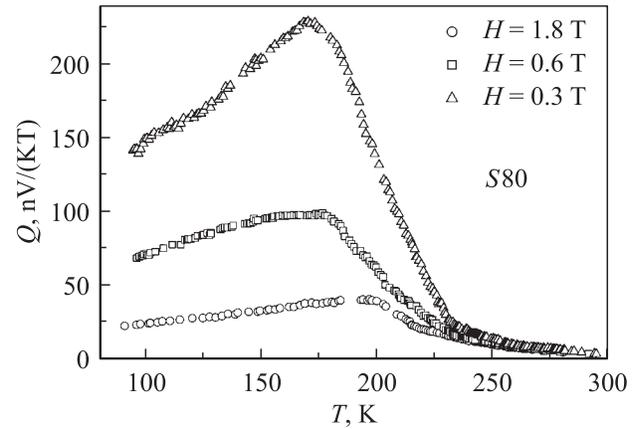


Рис. 1. Зависимость  $Q(T)$  для  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$  (S80).

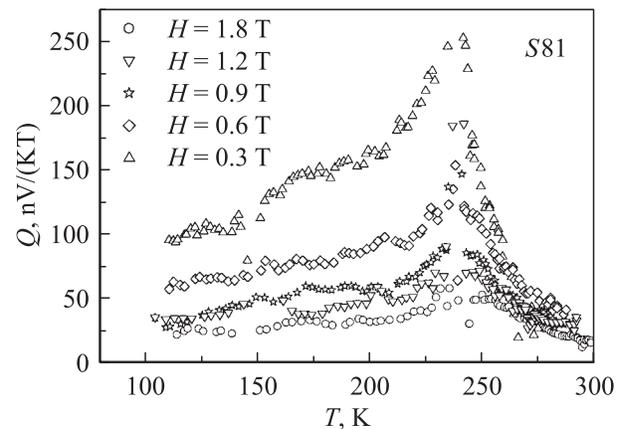


Рис. 2. Зависимость  $Q(T)$  для  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  (S81).

демонстрирует аномальное поведение — его значения сильно зависят от величины измерительного магнитного поля. В этой связи отметим, что в ряде работ [7–9] обсуждается аномальный эффект Холла, наблюдаемый в манганитах при  $T < T_c$ . Аналогично КНЭ в области  $T > T_c$  коэффициент Холла ( $R_H$ ) не зависит от величины магнитного поля, а в области  $T < T_c$  наблюдается сильная зависимость  $R_H(H)$ . Это позволяет говорить о том, что оба эти эффекта имеют одну и ту же природу и связаны с суммарным действием на значения  $R_H$  и  $Q$  внешнего (измерительного) и внутреннего (возникающего за счет ориентации магнитного момента) полей.

Рассмотрим подробнее результаты, полученные для двух температурных диапазонов.

При  $T = 300$  К значения нернстовской подвижности носителей заряда  $u = Q/(k_B/e)$  очень малы и составляют величину порядка  $0.1-2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  (самое большое значение для S81, у остальных образцов оно значительно меньше,  $0.1-0.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ).

Как известно, согласно классической кинетической теории, величина и знак КНЭ определяются характером зависимости  $\tau(\varepsilon)$ . При отсутствии этой зависимости  $Q = 0$ ; если  $\tau$  увеличивается с ростом энергии,  $Q > 0$ ,

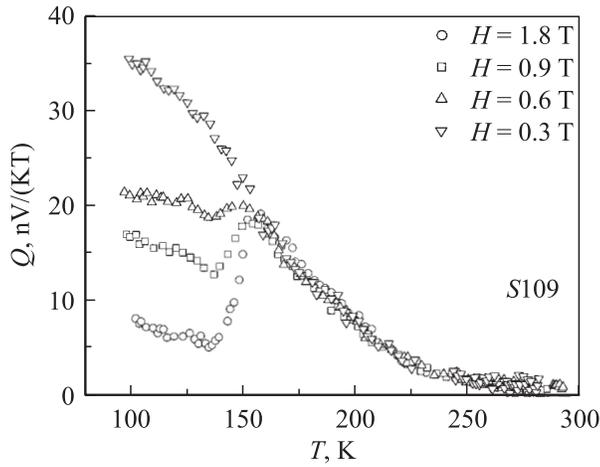


Рис. 3. Зависимость  $Q(T)$  для  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  (S109).

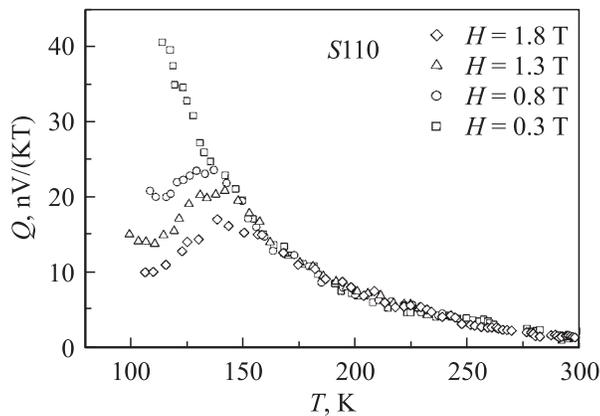


Рис. 4. Зависимость  $Q(T)$  для  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_{0.45}\text{MnO}_3$  (S110).

а если уменьшается —  $Q < 0$ . Полученные нами данные ( $Q > 0$ ) свидетельствуют о том, что в манганитах исследованных составов время релаксации носителей заряда увеличивается с ростом их энергии. Это верно только в области температур  $T > T_c$ , так как при  $T < T_c$  КНЭ аномален, и, очевидно, не описывается классической теорией.

В области  $T > T_c$  значение КНЭ достаточно сильно возрастает с уменьшением температуры. Такое поведение может быть объяснено в рамках концепции ян-теллеровского полярона [10]. В случае прыжковой проводимости вероятность перескока электронов уменьшается с уменьшением температуры, следовательно, величина времени релаксации увеличивается. Поскольку КНЭ прямо зависит от значения времени релаксации, это должно приводить к росту значений  $Q$  с уменьшением температуры, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, можно сделать вывод, что в области  $T > T_c$  проводимость в манганитах исследованных составов осуществляется за счет наличия поляронов малого радиуса, что согласуется с данными других авторов [3–5].

Теперь рассмотрим область температур  $T < T_c$ . Для всех образцов величина  $Q$  достигает максимального значения при температуре вблизи  $T_c$ . При этом пик на зависимостях  $Q(T)$ , наблюдаемый при  $T \approx T_c$ , сдвигается в область более высоких температур с увеличением магнитного поля. Таким образом, зависимость  $Q(T)$ , измеренная в различных магнитных полях, качественно аналогична зависимости  $\rho(T)$  [3–5], что позволяет говорить о наличии в манганитах аномального эффекта НЭ.

После достижения максимума значение КНЭ, измеренное в полях больше 0.3 Т, падает с уменьшением температуры для всех образцов. При этом во всей области  $T < T_c$  значение КНЭ уменьшается с ростом магнитного поля, что является отличительной чертой для всех исследованных составов.

Особо необходимо отметить, что для образцов S109 и S110 в слабом магнитном поле ( $H = 0.3$  Т) пика на зависимости  $Q(T)$  не наблюдается, и КНЭ продолжает возрастать при  $T < T_c$ . Более того, в этих образцах характер зависимости  $Q(T)$  при переходе в магнитоупорядоченное состояние никак не изменяется. Причина такого поведения зависимости  $Q(T)$  требует дальнейшего изучения.

Изменение диапазона легирования значительно влияет на вид зависимостей  $Q(T)$  и значения КНЭ. Из рис. 1–4 видно, что в области температур существенно ниже  $T_c$  для слабо легированной системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (S80 и S81,  $x = 0.12$  и  $0.15$ ) и сильно легированной  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (S109 и S110,  $x = 0.45$ ) зависимости  $Q(T)$  качественно различны. В первом случае (рис. 1, 2) значение КНЭ падает с уменьшением температуры, во втором (рис. 3, 4) — растет. При этом абсолютное значение  $Q$  для сильно легированных образцов существенно ниже, чем для слабо легированных. Для системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  проводилось дополнительное легирование Ce (частично замещая Sm, S110). Как видно из сравнения рис. 3 и 4, такое легирование не оказывает влияния на ход зависимости  $Q(T)$  и слабо влияет на значения КНЭ. Таким образом, в противоположность сильному влиянию церия на зависимость  $\rho(T)$ , отмеченному в [6], КНЭ оказывается нечувствительным к этому типу легирования.

Поскольку КНЭ при  $T < T_c$  при изменении магнитного поля качественно аналогично модификации температурных зависимостей удельного сопротивления, на рис. 5 приведена зависимость гигантского КНЭ (определяемого как  $100 \cdot (Q(1.8) - Q(0.3)) / Q(0.3)$ ) от температуры, аналогичная температурной зависимости КМС, для образцов S109 и S81. Здесь же представлена зависимость гигантской магнитотермоэдс (GMS), определяемой как  $100 \cdot (S(1.5) - S(0)) / S(0)$ , для образца S109.

В области перехода в магнитоупорядоченное состояние температурные зависимости обоих этих эффектов имеют вид, аналогичный температурным зависимостям эффекта КМС. Значения всех трех коэффициентов резко возрастают вблизи  $T \approx T_c$ . Кроме того, качественно схожие изменения зависимостей  $\rho(T)$ ,  $S(T)$ ,  $Q(T)$  при

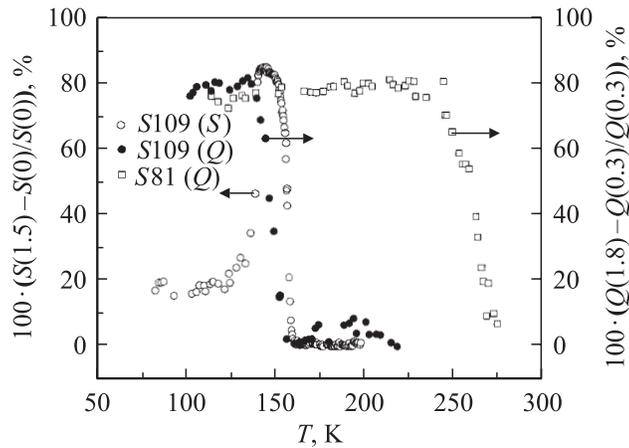


Рис. 5. Температурные зависимости эффектов гигантского КНЭ и гигантской термоэдс.

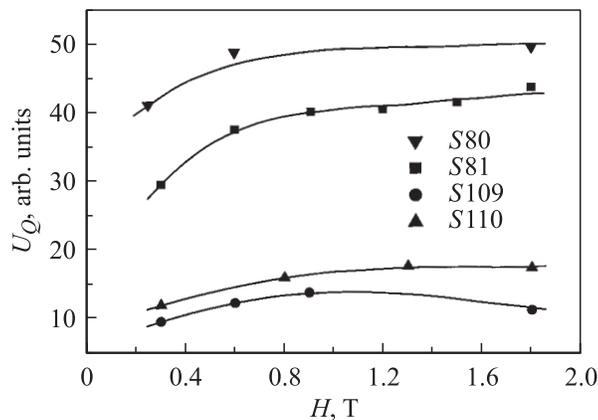


Рис. 6. Зависимость  $U_Q$  от магнитного поля при  $T = 120$  К.

варьировании магнитного поля и их одинаковый характер в области перехода позволяют утверждать, что все эти эффекты обусловлены существенной модификацией параметров системы носителей заряда, происходящей при переходе системы в магнитоупорядоченное состояние. В то же время необходимо отметить, что в отличие от эффектов КМС и GMS падение значений гигантского КНЭ в области  $T < T_c$  не наблюдается.

Яркой демонстрацией аномальности КНЭ при  $T < T_c$  является зависимость напряжения НЭ от величины измерительного магнитного поля. При  $T > T_c$ , как уже отмечалось,  $U_Q$  пропорционально величине магнитного поля и  $Q = \text{const}(H)$  в согласии с классической теорией. При  $T < T_c$  зависимость  $U_Q(H)$  сильно отличается от классической (рис. 6): с ростом  $H$  она сглаживается, по-видимому, за счет влияния внутреннего магнитного момента (т.е. суммируется действие на значение  $Q$  внешнего (измерительного) и внутреннего магнитных полей). Учет полной ориентации магнитного момента вдоль внешнего магнитного поля позволяет объяснить выход зависимости  $U_Q$  на стационарный уровень в

области высоких значений  $H$ . Кроме того, обнаруженное уменьшение (относительно классической линейной зависимости  $U_Q(H)$ ) значений  $U_Q$  при увеличении магнитного поля может быть объяснено на основе модели фазового расслоения [10–13]. Эта модель предполагает, что в области температур  $T < T_c$  наряду с ферромагнитной фазой в образцах присутствует и парамагнитная. Кроме создания сверхструктуры зарядовое упорядочение может повлечь за собой и нетривиальное спиновое и орбитальное упорядочение. Взаимодействие спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы может приводить к образованию не только капельных, но и страйповых (полосчатых) структур при высоких концентрациях щелочно-земельного элемента. По нашему мнению, аномальное поведение эффекта НЭ в области магнитоупорядоченного состояния и объясняется наличием дополнительной парамагнитной фазы, которая препятствует переносу носителей заряда.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе приведены и обсуждаются экспериментальные данные по температурным зависимостям КНЭ в дырочно-легированных манганитах различных составов. Выявлены особенности поведения КНЭ, характерные для манганитов всех исследованных составов.

В области  $T > T_c$  КНЭ возрастает при уменьшении температуры, что может быть интерпретировано в рамках предположения о том, что проводимость в исследованных манганитах осуществляется за счет наличия поляронов малого радиуса. Для всех исследованных составов значения нернстовской подвижности при  $T = 300$  К составляют величины порядка  $0.1\text{--}2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , а время релаксации носителей заряда при  $T > T_c$  увеличивается с ростом энергии.

В области  $T < T_c$  наблюдается аномальный эффект НЭ — значения КНЭ сильно зависят от величины измерительного магнитного поля, а зависимость  $Q(T)$  в полях, больших  $0.3$  Т, имеет резкий пик при  $T \approx T_c$ . Сравнительный анализ характера зависимостей эффектов КНЭ, КМС и GMS в области вблизи  $T_c$  указывает на то, что все эти эффекты обусловлены существенной модификацией параметров системы носителей заряда, происходящей при переходе системы в магнитоупорядоченное состояние. При этом аномальное поведение КНЭ при  $T < T_c$  качественно подтверждает реализацию эффекта фазового расслоения.

#### Список литературы

- [1] M.B. Salamon. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [2] Y. Tokura, Y. Tomioka. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999).
- [3] R. Suryanarayanan, V. Gasumyants, N. Ageev. J. Magn. Magn. Mater. **211**, 226 (2000).

- [4] R. Suryanarayanan, V. Gasumyants, N. Ageev. *Phys. Rev. B* **59**, 14, 9019 (1999).
- [5] R. Suryanarayanan, V. Gasumyants, N. Ageev. *Solid State Commun.* **110**, 309 (1999).
- [6] R. Suryanarayanan, V. Gasumyants. *Solid State Commun.* **123**, 353 (2002).
- [7] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, В.В. Машкауцан, В.В. Устинов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин. *ФТТ* **40**, 11, 2085 (1998).
- [8] Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, В.В. Устинов, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин. *ФТТ* **43**, 3, 482 (2001).
- [9] V.C. Hauback, F. Helmer, N. Sakai. *J. Sol. Stat. Chem.* **124**, 43 (1996).
- [10] Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин. *УФН* **171**, 2, 121 (2001).
- [11] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 6, 577 (2001).
- [12] В.П. Дьяконов, В.П. Пашенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Бухарцев, И.М. Фита, В.А. Дорошенко, А. Шевчук, Р. Жуберек, Г. Шимчак. *ФТТ* **45**, 5, 870 (2003).
- [13] Х.Г. Богданова, А.Р. Булотов, В.А. Голенищев-Кутузов, Л.В. Елохина, А.В. Капралов, А.В. Королев, Э.А. Нейфельд, М.М. Шакирзянов. *ФТТ* **45**, 2, 284 (2003).