

Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей физики и физики конденсированного состояния

На правах рукописи

Морозов Артем Сергеевич

Особенности термоэлектрических и  
магнитокалорических свойств манганитов

01.04.11 – физика магнитных явлений

Диссертация на соискателя ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
Доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
профессор Королёва Л.И.

Москва

2018

---

## Содержание работы:

<b>Введение</b>	4
<b>Глава I. Литературный обзор</b>	10
1.1. Краткая история исследования магнитных полупроводников	10
1.2. Физическая модель магнитных полупроводников. Ферроная гипотеза и объяснение эффектов	12
1.3. Физические свойства составов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	18
1.4. Физические свойства составов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	21
1.5. Физические свойства составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	23
1.6. Физические свойства состава $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$	24
1.7. Термоэдс в манганитах	27
1.8. Магнитокалорический эффект в манганитах	29
<b>Глава II. Экспериментальная часть</b>	32
2.1. Получение образцов	32
2.2. Экспериментальная установка для измерения термоэдс, магнито-термоэдс, магнитокалорического эффекта, электросопротивления и магнитосопротивления	34
2.3. Программное обеспечение экспериментальной установки	37
2.4. Методика измерения термоэдс и магнитотермоэдс	41
2.5. Методика измерения электрического сопротивления и магнитосопротивления	42
2.6. Методика измерения магнитокалорического эффекта	43
2.7. Методика измерения намагниченности	45

<b>Глава III. Исследование термоэдс в манганитах</b>	<b>46</b>
3.1. Изучение термоэдс, магнитотермоэдс, сопротивления и магнитосопротивления в слаболегированном $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0.15 \leq x \leq 0.3$ )	46
3.2. Изучение термоэдс, магнитотермоэдс, сопротивления и магнитосопротивления в сильнолегированном $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.45$ )	53
3.3. Изучение термоэдс, магнитотермоэдс, сопротивления и магнитосопротивления в составе $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	63
<b>Глава IV. Магнитокалорический эффект и магнитные свойства манганитов</b>	<b>68</b>
4.1. Магнитометрические измерения и изучение магнитокалорического эффекта в $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$	68
4.2. Магнитометрические измерения и изучение магнитокалорического эффекта в $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	75
4.3. Изучение магнитокалорического эффекта в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.1, 0.125, 0.175$ и $0.3$ )	80
4.4. Изучение магнитокалорического эффекта в $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	86
4.5. Изучение магнитокалорического эффекта в $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$	87
<b>Выводы</b>	<b>90</b>
<b>Список публикаций по теме диссертации</b>	<b>92</b>
<b>Список литературы</b>	<b>96</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы.** Неослабевающий интерес к магнитным полупроводникам (МП) вызван наблюдающимися в них гигантскими эффектами магнитосопротивления, фотомагнитосопротивления, объёмной магнитострикции, большой величиной фарадеева вращения, красным сдвигом края оптического поглощения и другими. Практическое применение указанных свойств давно вошло в жизнь каждого современного человека. Это различные компоненты мобильных устройств и компьютеров: акселерометры, гироскопы и жёсткие диски, принцип работы которых основан на эффекте гигантского магнитосопротивления (ГМС).

Немалое количество работ посвящено изучению магнитокалорического эффекта (МКЭ) в манганитах. Материал с большим значением МКЭ позволит создать принципиально новые охлаждающие устройства, не использующие вредные для атмосферы хладагенты. Более того, такие холодильники значительно меньше традиционных по размерам, не требовательны к параметрам внешней среды (в частности, могут быть использованы в безвоздушном пространстве) и обеспечивают точечный отвод тепла, что открывает возможности для использования их в сфере высокоточной электроники и космической отрасли. Несмотря на актуальность задачи, лишь немногие исследователи в своих научных работах изучают МКЭ в МП прямым методом – непосредственной фиксацией величины эффекта. Гораздо чаще в исследованиях встречается лишь расчётная величина МКЭ, полученная из данных по намагниченности и теплоёмкости, не учитывая при этом особые свойства МП. А, в отличие от немагнитных полупроводников, в МП может реализовываться магнитно-двухфазное состояние (МДФС), вносящее различный вклад в МКЭ. Такая ситуация происходит, например, в исследованном в данной работе  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ . Максимальные значения МКЭ, полученные прямым методом измерения, отличаются от рассчитанных по классической формуле из намагниченности почти на порядок.

Также характер проявления эффекта зависит и от степени однофазности образца.

Указанные эффекты невозможно объяснить существующими теориями, разработанными для немагнитных полупроводников. Во второй половине XX века для объяснения перечисленных эффектов рядом независимых учёных (Dagotto E., Hotta T., Moreo A., Kasuya T., Yanase A., Нагаевым Э.Л. и другими) была развита теория, основанная на существовании в МП магнитно-неоднородного ферро-антиферромагнитного состояния. Такое оказалось возможным вследствие сильного s-d обмена. При этом носители заряда оказались сконцентрированными в ферромагнитных каплях (ферронах), тогда как в антиферромагнитной матрице они отсутствовали. В этих работах ГМС и объемная магнитострикция объяснялись существенной зависимостью размера ферронов от приложенного внешнего магнитного поля. Следует ожидать, что существование МДФС в МП будет оказывать сильное влияние и на прочие свойства данного класса веществ.

**Цель работы.** Целью данной диссертационной работы является установление связи магнитно-двухфазного ферро-антиферромагнитного состояния в легированных магнитных полупроводниках с особенностями термоэдс, магнитотермоэдс и магнитокалорического эффекта.

На данный момент использование термоэлектричества на практике весьма ограничено, в основном это микрохолодильники и термоизмерительные элементы, используемые в охлаждающих лазерных диодах, приборы ночного видения, тепловизоры.

Немало работ посвящено поиску материалов с большой величиной МКЭ. Использование МКЭ помогло бы сократить вредные выхлопы, сэкономить энергию и уменьшить долю химии в домашнем хозяйстве. Магнитокалорический холодильник не использует вредные газы и газовое сжатие как таковое, что благоприятно влияет на экологию и расширяет возможность применения данного вида техники в безвоздушном пространстве. Однако для использования

на практике интересна именно реальная величина МКЭ, а не теоретическая, рассчитанная из изменения магнитной части энтропии в области температуры Кюри. Расчётная величина эффекта, приводимая в большинстве статей, не учитывает вклад от антиферромагнитных (АФМ) кластеров образца, который может весьма существенно понизить реальное значение эффекта в МП. В настоящей диссертационной работе ставится целью изучение влияния магнитно-неоднородного состояния на величину МКЭ на примере ряда составов манганитов. МКЭ в данной работе измерялся как непосредственно (напрямую), так и рассчитывался косвенным способом (из магнитной части энтропии).

Другой целью данной диссертации является выявление влияния легирования стронцием соединений  $\text{SmMnO}_3$  и  $\text{NdMnO}_3$  на термоэдс и магнитотермоэдс, а также связь указанных характеристик с электросопротивлением и магнитосопротивлением.

**Научная новизна** диссертационной работы:

1. Экспериментально изучены гигантские термоэдс и магнитотермоэдс в районе температуры Кюри в серии легированных манганитов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , (где  $x = 0.15, 0.2, 0.25$  и  $0.3$ ). Дано объяснение, основанное на предположении о преобладающем вкладе в суммарное значение термоэдс от кластеров ферронного типа в составах с МДФС. Это означает, что значение термоэдс в них определяется количеством примесных центров. Тем самым открывается новый путь для повышения термоэдс в МП.
2. Экспериментально выявлены и изучены гигантские термоэдс и магнитотермоэдс в легированных манганитах  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  в области температур Кюри кластеров ферронного типа и температур Нееля кластеров с СЕ-типом АФМ упорядочения. Дано объяснение, основанное на предположении о преобладающем вкладе в термоэдс от магнитно-примесных состояний ферронного типа и АФМ кластеров с зарядово-орбитальным упоря-

дочением (СЕ-типа). Это означает, что значение термоэдс в них определяется количеством примесных центров. Тем самым открывается новый путь для повышения термоэдс в МП, содержащих два типа магнитных кластеров: ферромагнитных и АФМ СЕ-типа.

3. Показано, что значение термоэдс в перечисленных выше составах регулируется магнитным полем в широких пределах.
4. Впервые методом прямых измерений изучен МКЭ в ряде манганитов  $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125, 0.175$  и  $0.3$ ),  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . В первых двух из них также проведены магнитометрические измерения и произведены расчёты МКЭ исходя из изменения магнитной части энтропии. Показано, что величину МКЭ в легированных манганитах надо определять только прямым методом, а не рассчитывать из изменения намагниченности в районе температуры Кюри.

**Научная ценность** диссертационной работы. Полученные в работе новые результаты пополняют базу фундаментальных знаний о физических свойствах МП. Данные свойства могут быть применены для создания термоэлектрических генераторов в космической отрасли, в холодильной технике, не использующей газовое сжатие и созданию новых устройств для преобразования тепловой энергии в электрическую.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментальных измерений термоэдс и магнитотермоэдс, удельного электросопротивления и магнитосопротивления серии легированных монокристаллов манганитов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.15, 0.2, 0.25$  и  $0.3$ ). В районе температуры Кюри обнаружены максимумы гигантской термоэдс и модуль отрицательной магнитотермоэдс: 18 мВ/К и 94.5% в магнитном поле 13.23 кЭ. Отмечены также аналогичные пики сопротивления и магнитосопротивления. Это подтверждает, что данные явления имеют одинаковую природу –

МДФС ферро-антиферромагнитное состояние, вызванное сильным s-d обменом.

2. Результаты экспериментальных измерений термоэдс и магнитотермоэдс, удельного электросопротивления и магнитосопротивления легированных монокристаллов манганитов  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , в которых обнаружены три типа магнитных кластеров: ферромагнитные ферронного типа, АФМ А-типа со слоистой структурой и СЕ-типа с зарядово-орбитальным упорядочением. В указанных составах выявлены гигантские максимумы термоэдс и магнитотермоэдс в области температуры Кюри ферромагнитных кластеров и температуры Нееля кластеров с СЕ-типом АФМ порядка. В составе  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  термоэдс и абсолютная величина отрицательной магнитотермоэдс достигают 46 мкВ/К и 86% соответственно, а в  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  – 53 мкВ/К и 44% соответственно и сопровождаются гигантскими максимумами сопротивления и магнитосопротивления, что указывает на их одинаковую природу. Дано объяснение, в котором выдвинуто предположение о превалирующем вкладе в термоэдс от магнитно-примесных состояний ферронного типа и АФМ СЕ-типа кластеров с зарядово-орбитальным упорядочением. Это означает, что величина термоэдс в них определяется количеством примесных центров, то есть концентрацией примеси.

3. Результаты измерения МКЭ прямым методом в составах  $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125, 0.175$  и  $0.3$ ),  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , а также результаты исследования намагниченности (кроме  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ) и данные магнитометрических измерений по первым двум составам из перечисленных. Показано, что расчёт МКЭ по стандартным термодинамическим соотношения исходя из данных по намагниченности приводит к завышенным в несколько раз значениям эффекта, так как в них не учтён отрицательный вклад от АФМ фазы.

**Апробация результатов** диссертационной работы. Материалы настоящей диссертации докладывались на следующих российских и международных кон-



ференциях: IV Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (Екатеринбург, 2010), Joint European Magnetic Symposia (2010, Польша, Краков), JEMS2012 (Италия, Парма), XXII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (Астрахань, 2012), 7th Joint European Magnetic Symposia (Греция, Родос, 2013), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2014), 9th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano-Structured Materials (NANOSMAT 2014, Ирландия, Дублин), VI Байкальская Международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии» (VICMM-2014, Иркутск), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2015» (Москва), III Международная научная конференция «Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии» (Тула, 2016), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017), IBCM 2017 (Калининград).

**Объём и структура диссертационной работы.** Диссертационная работа изложена на 107 страницах, содержит 48 рисунков и 2 таблицы, и состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка публикаций по теме работы из 29 наименований (в том числе 1 патента) и списка цитированной литературы из 111 наименований.

## ГЛАВА 1. Литературный обзор

### 1.1. Краткая история исследования магнитных полупроводников

Магнитные полупроводники – особый класс полупроводников, характеризующийся сильной взаимосвязью магнитных и электрических свойств, в которых магнитное взаимодействие осуществляется электронами проводимости. Несмотря на богатое разнообразие и широкую изученность классических полупроводников, первый ферромагнитный полупроводник  $\text{CrBr}_3$  был открыт лишь в 1960 году, следом за ним на год позже был открыт  $\text{EuO}$  [1]. Однако у первых открытых магнитных полупроводников имеется существенный недостаток – их температура Кюри существенно ниже комнатной, что накладывает определённые трудности, как для изучения, так и для их применения на практике.

В последние два десятилетия активно исследуются редкоземельные манганиты – соединения марганца со структурой  $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , где  $\text{Re}$  – редкоземельный элемент ( $\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ ), а  $\text{A}$  – легирующая примесь ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ). Эти магнитные полупроводники были исследованы в 50-тых годах [2, 3], являются легированными антиферромагнетиками (АФМ) и обладают, как правило, довольно высокой температурой Кюри, в некоторых составах достигающих комнатную. Интерес к ним вызван, прежде всего, обнаруженным колоссальным отрицательным магнитосопротивлением. Учитывая, что за последние три десятилетия развитие технических средств позволило делать качественные тонкие плёнки, существенно расширилось и практическое применение магнитных полупроводников: их стали использовать в различных устройствах начиная с микрофонов и простых репродукторов и заканчивая считывающими головками запоминающих устройств.

В настоящее время эти материалы активно исследуются, за последние 30 лет опубликовано более 2500 работ на эту тему. Большинство работ посвящено исследованию антиферромагнетика  $\text{LaMnO}_3$ , легированного различными при-

месями, такими, как Sr, Ca, Ba, Ag. В данном литературном обзоре основной акцент будет сделан на описание физических свойств составов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , в которых в данной работе обнаружены гигантские термоэдс и магнитотермоэдс, а также исследованы особенности магнитокалорического эффекта. Исследованию этих составов посвящено много работ из-за их особых магнитных свойств.

## 1.2. Физическая модель магнитных полупроводников. Ферронная гипотеза и объяснение эффектов

Интерес к магнитным полупроводникам связан с обнаруженным в них гигантским магнитосопротивлением, которое нельзя объяснить с помощью обычной зонной теорией, применяемой для объяснения магнитосопротивления в немагнитных полупроводниках. В настоящее время основной теорией, описывающей главную особенность магнитных полупроводников – сильную взаимосвязь электрических и магнитных свойств – является s-d модель магнетика, предложенная Вонсовским [4]. Согласно данной модели, электроны в магнетике делятся на два типа: локализованные (входящие в состав частично заполненных d- и f- оболочек) и коллективизированные, которые находятся в состояниях s-типа. Данные два типа электронов взаимодействуют друг с другом посредством s-d обмена. Гамильтониан такого взаимодействия:

$$H = - \sum_n A_{s-d}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \mathbf{s}_i \mathbf{S}_n, \quad (1.1)$$

где  $A_{s-d}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$  – обменный интеграл между спином  $\mathbf{s}_i$  электрона проводимости в точке кристалла  $\mathbf{r}_i$  и спином  $\mathbf{S}_n$  магнитного атома в точке  $\mathbf{R}_n$ . Суммирование производится по всем магнитным ионам кристалла  $n$ .

В полупроводниках s-d обмен короткодействующий, поэтому достаточно учитывать взаимодействие спина s-электрона лишь со спином атома, на котором он находится. В связи с этим гамильтониан (1.1) можно существенно упростить:

$$H = -A_{s-d} \sum_n \mathbf{s} \mathbf{S}_n \quad (1.2)$$

Из формулы 1.2 видно, что минимуму энергии будет соответствовать параллельная ориентация спинов электронов проводимости и d (f) электронов магнитных атомов.

Существенный вклад в дальнейшее расширение теоретической базы знаний о магнитных полупроводниках, подкреплённый практическими исследова-

ниями, внёс Э.Л. Нагаев [5-7]. Автором доказано, что в невырожденных антиферромагнитных (АФМ) полупроводниках наиболее энергетически выгодным будет такое состояние, при котором электроны проводимости локализованы в определённой области кристалла, образуя там микрообласть ферромагнитного (ФМ) порядка. Данная микрообласть представляет собой квазичастицу, названную автором феррон. В работах других авторов встречаются альтернативные названия: у Касуя и Яназе [8], а также Мольнара и Метфесселя [9] такие микрообласти названы магнитными поляронами, у Кривоглаза [10-11] – магнитными флуктуонами, у Мотта [12] – спинполяронами.

Аналогичные рассуждения справедливы и для ФМ полупроводников при высоких температурах, при которых ФМ порядок в кристалле в значительной степени разрушен; прежде всего, речь идёт об окрестности температуры Кюри. Автолокализация электронов проводимости происходит по схожим причинам: выигрыш в энергии электрона при нахождении в районе с повышенной степенью ФМ порядка.

По оценкам Нагаева [7], условия образования свободных ферронов в АФМ полупроводниках достаточно жёсткие: разность энергий между АФМ и ФМ состояниями должна быть очень мала. Такое возможно в АФМ полупроводниках с низкой температурой Нееля ( $T_N \leq 15$  К), например, в EuTe и EuSe. В EuTe размер таких ферронов достигает 2-3 постоянных решётки, магнитный момент – несколько сотен атомных моментов; в EuSe – 10 и несколько тысяч соответственно.

В примесных магнитных полупроводниках локализации электрона способствует не только выигрыш в энергии s-d обмена, но и кулоновское притяжение между электроном и донорным ионом. Таким образом оказывается возможным существование примесных локализованных ферронов, которые существуют практически во всех магнитных полупроводниках: как АФМ (до района  $T_N$ ), так и ФМ (в районе  $T_C$  при разрушении дальнего магнитного порядка).

В работах Нагаева [7, 13-15] рассмотрены также коллективные ферронные состояния, которые существуют в вырожденных магнитных полупроводниках – тех, в которых перекрываются орбиты электронов внешних валентных примесных ионов. При этом образуется примесная зона, которая чаще всего перекрывается с дном зоны проводимости, а электроны доноров – коллективизированы. При повышении концентрации электронов у какого-либо донора вследствие выигрыша в энергии s-d обмена возникает область повышенного ФМ порядка, а дно зоны проводимости, соответственно, понижается и возникает тенденция к дальнейшему росту концентрации электронов в этой области. Как и в случае с индивидуальными ферронами, коллективные ферронные состояния в ФМ полупроводниках образуются в районе температуры Кюри, а в АФМ полупроводниках – вблизи абсолютного нуля, при этом полупроводник является изолятором.

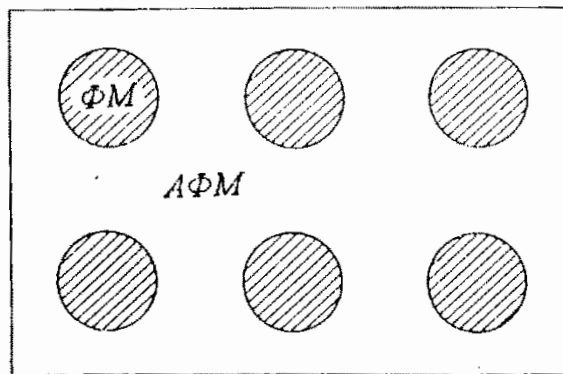


Рис. 1.1. Магнитно-двухфазное состояние вырожденного АФМ полупроводника с концентрацией примеси  $n < n_c$ : ФМ капли в АФМ матрице [1].

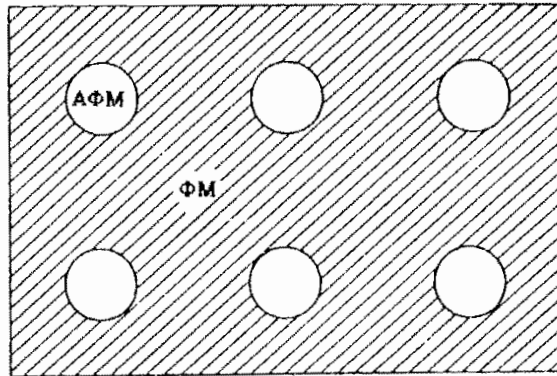


Рис. 1.2. Магнитно-двухфазное состояние сильно легированного АФМ полупроводника при  $n > n_C$ : АФМ капли в ФМ матрице [1].

Таким образом, кристалл разбивается на области с ФМ порядком, в которых сосредоточены носители заряда – электроны проводимости, а в другой части кристалла они отсутствуют [16]. Из-за кулоновского отталкивания и межфазовой поверхностной энергии происходит перемешивание данных фаз и равномерное распределение ферронов по кристаллу в виде сфер (рис. 1.1). При невысоких концентрациях примеси (ниже критической  $n_C$ ) образовавшиеся в АФМ матрице кристалла ферроны не соприкасаются между собой и кристалл проявляет свойства изолятора. Однако при росте концентрации примеси растёт и размер ферронов и в определённый момент сферы начинают соприкасаться друг с другом и при превышении некой критической концентрации  $n_C$  происходит переход полупроводника в проводящее состояние. Кристалл становится проводящим ФМ, внутри которого располагаются изолирующие АФМ сферы (рис. 1.2). Помимо этого, возможен переход в магнитно-однородное состояние под действием магнитного поля и нагревания до  $T > T_N$ . Магнитное поле разрушает ферроны, причём для этого требуются меньшие поля, чем для схлопывания моментов у АФМ и ферромагнитных подрешёток.

На основании изложенной выше теории магнитно-двухфазного состояния (МДФС) становится возможным объяснение эффектов термоэдс, магнитотермоэдс и магнитосопротивления [17], а также колоссальной объёмной магнето-

стрикции [18-21]. В изолирующем МДФС материале при низких температурах реализуется прыжковый механизм проводимости. С ростом температуры ФМ капли, в которых сосредоточены носители заряда, увеличиваются в размере, сокращая расстояние для прыжка, а, значит, и повышается проводимость. Выше определённой критической температуры (обычно это  $T_N$ ) ФМ капли диссоциируют. Приложенное внешнее магнитное поле индуцирует намагниченность вокруг примесей, что усиливается эффектом s-d обмена. Это вызывает смещение максимума кривых  $\rho(T)$  в сторону более высоких температур. Более того, внешнее магнитное поле приводит к увеличению радиуса ФМ капель и упорядочению их магнитного момента в направлении поля, что упрощает туннелирование носителей заряда между каплями [1]. КМС (а в особенности максимум эффекта) наблюдается в основном в области температур, где спонтанный магнитный порядок разрушен, а само КМС заключается в подавлении пика сопротивления магнитным полем, как и в других магнитных полупроводниках.

В работе [22] описано появление КМС в манганитах с металлическим типом проводимости. В данных соединениях примесно-магнитное взаимодействие приводит, с одной стороны, к рассеянию носителей заряда, которое уменьшает их подвижность, с другой стороны – к образованию хвоста зоны проводимости, состоящего из локализованных состояний. Авторы отмечают, что в районе  $T_C$  происходит существенное снижение подвижности, а также локализация носителей заряда в хвосте зоны. Это приводит к максимуму  $\rho(T)$ . Наложение магнитного поля в районе данного максимума, наоборот, уменьшает примесно-магнитное рассеяние носителей заряда и приводит к их делокализации с хвоста зоны, что и приводит к возникновению КМС.

Манганиты, в отличие от других типов магнитных полупроводников, в которых КМС объясняется наличием в них магнито-двухфазного состояния, обладают также эффектом Яна-Теллера, вызывающего локализацию носителей заряда, зарядовым и орбитальным упорядочением и относительной мягкостью решётки, из-за чего под действием температуры, магнитного поля и давления



возможно изменения её типа. В связи с этим выдвинуты различные альтернативные теории, объясняющих КМС: плавление зарядово-орбитального упорядоченного состояния [23], переход выше  $T_C$  от двойного обмена Зинера к проводимости поляронного типа и другие. Миллис [25-25] объяснял зарядово-орбитальное упорядочение и КМС в сильно легированных составах ( $x > 0.3$ ) осуществлением проводимости поляронного типа (как в немагнитных полупроводниках), а также большим эффектом Яна-Теллера, который имеет место для ионов  $Mn^{3+}$  в октаэдрическом лигандном окружении [26]. Однако зарядовое упорядочение и эффект Яна-Теллера наблюдался также и во многих других материалах, например, в перовскитах – тем не менее, в них КМС не обнаружено.

В работе [27] с помощью данных нейтронной дифракции в составах  $(La_{1-x}A_x)Ca_{1/3}MnO_3$  ( $A = Y, Tb$ ) были обнаружены микрообласти размером около 12 ангстрем в районе  $T_C$  и обладающие ферромагнитным порядком. При этом под действием магнитного поля размер таких областей увеличивался, а общее число – уменьшалось. Авторы назвали эти области магнитными поляронами, и, следуя Миллису, посчитали причиной их возникновения сильное электрон-фононное взаимодействие. Но электрон-фононное взаимодействие способствует, как правило, АФМ спариванию спинов носителей заряда (например, в сверхпроводящих материалах) [1]. Поскольку, как было показано выше, в манганитах существует сильное s-d обменное взаимодействие, то антипараллельное спаривание дырок, вызванное электрон-фононным взаимодействием, будет способствовать АФМ упорядочению локализованных спинов ионов  $Mn$ , но не ФМ, которое наблюдалось в магнитных поляронах. Таким образом, электрон-фононное взаимодействие вряд ли является причиной образования магнитных поляронов.

### 1.3. Физические свойства составов $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Система  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  относится к широко исследованному начиная с 50-х годов прошлого века классу манганитов с кристаллической структурой перовскита [1, 28, 29]. В центре куба элементарной ячейки перовскита находится большой редкоземельный ион, на вершинах куба – маленькие ионы марганца, а по центру прилегающих рёбер – ионы кислорода (рис. 1.3).

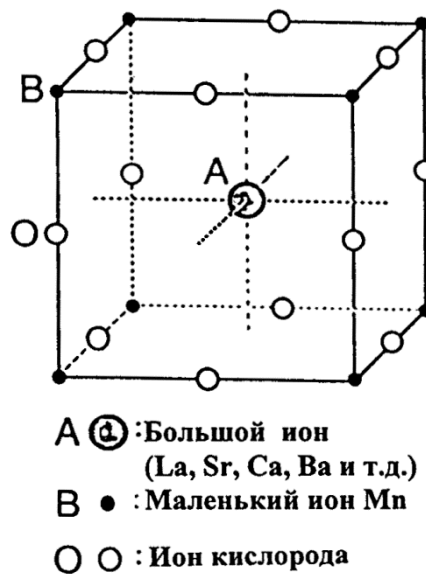


Рис. 1.3. Идеальная структура перовскита [1]

В работах [2, 7, 30] показано, что соединения  $\text{ReMnO}_3$  (где Re - редкоземельный ион, в том числе и Sm) – АФМ, а при легировании двухвалентными ионами Ba, Ca, Sr в них появляется спонтанный магнитный момент и возникает магнитно-двухфазное (ФМ-АФМ) состояние.

Изучению данных электронной и нейтронной дифракций, а также магнитных свойств системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  посвящён ряд работ Рунова, Чернышова, Курбакова и др. [31-33], а также Мартина и др.[34]. В них показано, что в составах с  $x \leq 0.33$ , обладающих слоистой антиферромагнитной структурой (так называемой А-типа) находятся области ферромагнитной упорядоченности – кластеры ферронного типа. В составах с  $x = 0.45$  и  $x = 0.4$  с помощью данных

нейтронной дифракции теми же авторами, помимо вышеупомянутых ФМ кластеров и АФМ структуры А-типа, были обнаружены ещё и АФМ кластеры СЕ-типа с зарядово-орбитальным упорядочением, кристаллическая решетка в которых искажена. СЕ-тип АФМ структуры состоит из связок ферромагнитных цепочек, каждая с зигзагообразной геометрией и с АФМ взаимодействием между этими цепочками [28]. Канамори [35] показал, что существует сильное взаимодействие между локальными искажениями решётки и носителями заряда. Зарядовое упорядочивание тесно связано с орбитальным, вызванным эффектом Яна-Теллера. Экспериментально оно было обнаружено с помощью резонансного рентгеновского рассеяния [36] и рамановской спектроскопии [37].

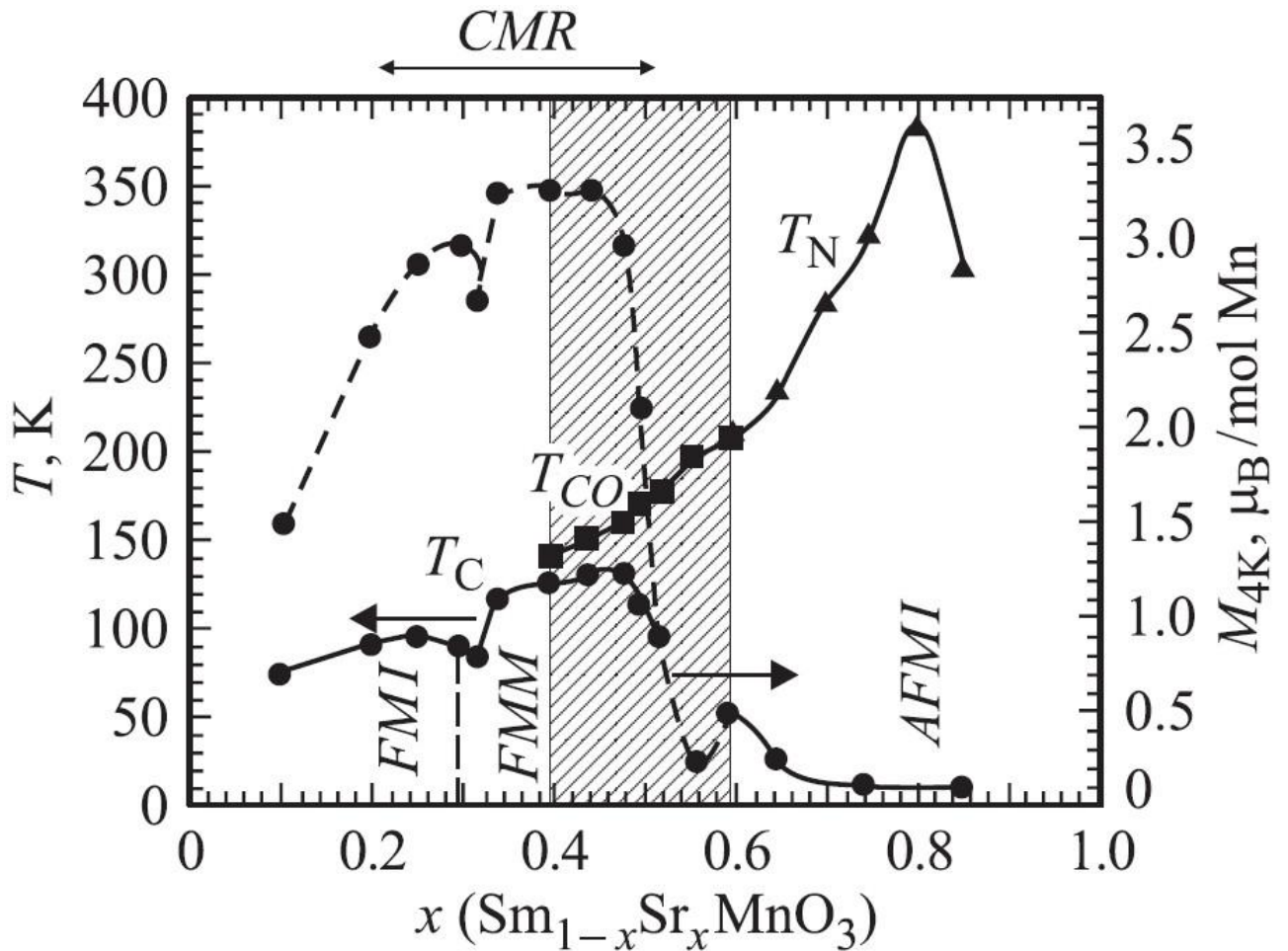


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма керамики  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [34]

Также было установлено, что АФМ упорядочение в составе с  $x = 0.4$  исчезает в районе  $T_{NA} = 120$  К, а СЕ-типа – в районе  $T_{CE} = 180$  К, в котором также наблюдался скачок на температурной зависимости энергии активации проводимости. Обычно такой скачок в соединениях с зарядовым упорядочением связывают с его термическим разрушением. При этом в районе  $T_C \sim 110$  К появляется спонтанный магнитный момент, что можно считать за температуру Кюри ФМ кластеров. При этом указанные выше результаты, полученные методом нейтронной и электронной дифракции [31] близки к полученным исследованиям температурной зависимости намагниченности этих составов [34]. В работах [31-33] показано, что в соединении  $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  в низкотемпературной области сосуществуют ферроны размером  $180 - 250$  Å и несколько тысяч ангстрем.

На рисунке 1.4 представлена фазовая диаграмма керамики  $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ , полученная в работе [34] ещё до того, как были сделаны нейтронографические исследования системы. На рисунке FMI и FMM обозначают ФМ упорядоченные. В силу вышесказанного, это ФМ кластеры в АФМ матрица А-типа.

Имеется ряд работ, в которых было изучено удельное сопротивление в данной серии составов, в том числе в различных магнитных полях [110-111]. При различной степени легирования  $x$  удельное сопротивление различается на несколько порядков, однако во всех случаях имеет ярковыраженный пик в районе температур Кюри. Также в данном составе были обнаружены и изучены колоссальное магнитосопротивление и гигантская объёмная магнитострикция [38]. Термоэдс в данном составе не изучалась.

#### 1.4. Физические свойства составов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Системе  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  посвящён ряд работ различных авторов на рубеже XX и XXI веков. Наиболее интересные свойства с точки зрения физики магнитных явлений в данной системе проявляются в составах с  $x$ , близким к 0.5. Так, исходя из данных нейтронной дифракции и синхротронного рентгеновского рассеяния с высоким разрешением [39-43], было установлено, что в области комнатных температур (около 300 К) образец является парамагнитным и имеет орторомбическую структуру  $\text{Imma}$ . В интервале температур  $234 \leq T \leq T_C = 248$  К наблюдалось сосуществование парамагнитной фазы и ФМ кластеров. При температурах  $T < 220$  К появляется АФМ фаза А-типа с изменёнными параметрами решётки, лишённая носителей заряда. Затем, при  $T < T_{\text{NCE}} = 145$  К, наблюдалось появление СЕ-типа АФМ фазы с зарядово-орбитальным упорядочением  $d_{z^2}$  орбиталей, обладающей моноклинной ( $P2_1/m$ ) структурой. Различные авторы [39-43] приводят немного разные данные для  $T_C$  и  $T_{\text{NCE}}$ : 234 К-255 К и 145 К-162 К соответственно.

Таким образом, в данном составе наблюдалась зависимость симметрии структуры от температуры. Основная фаза при этом ФМ, а основная низкотемпературная фаза – АФМ СЕ-типа, в отличие от системы образцов, рассмотренной в предыдущем пункте.

В работах [39-40] также отмечался резкий скачок электросопротивления в соединении  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  при переходе от металлического ФМ к изолирующему АФМ СЕ-типа состоянию при  $T_{\text{NCE}} = 145$  К. Обратный переход к проводящему состоянию возможен под действием внешнего магнитного поля 7 Тл.

В работе [40] приводятся схематические диаграммы процентного содержания различных магнитных фаз по объёму и магнитных моментов различных фаз в составе  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  при  $T = 125$  К ( $< T_{\text{NCE}}$ ), переснятые на рисунке 1.5. Из данного рисунка видно, что образец состоит из кластеров трёх типов: ФМ, АФМ А-типа и АФМ СЕ-типа. Как было отмечено выше, при данной темпера-

туре первые два типа кластеров обладают орторомбической структурой  $Imma$ , а третий тип – моноклинной структурой ( $P2_1/m$ ). Без наложения внешнего магнитного поля объем АФМ фазы СЕ-типа составляет 59.4%, ФМ – 19%, АФМ А-типа – 21.6%. Нетрудно заметить, что поле в 6 Тл разрушает все АФМ кластеры СЕ-типа, а объёмную долю кластеров А-типа уменьшает до 10%, при этом доля ФМ фазы возрастает до 90%.

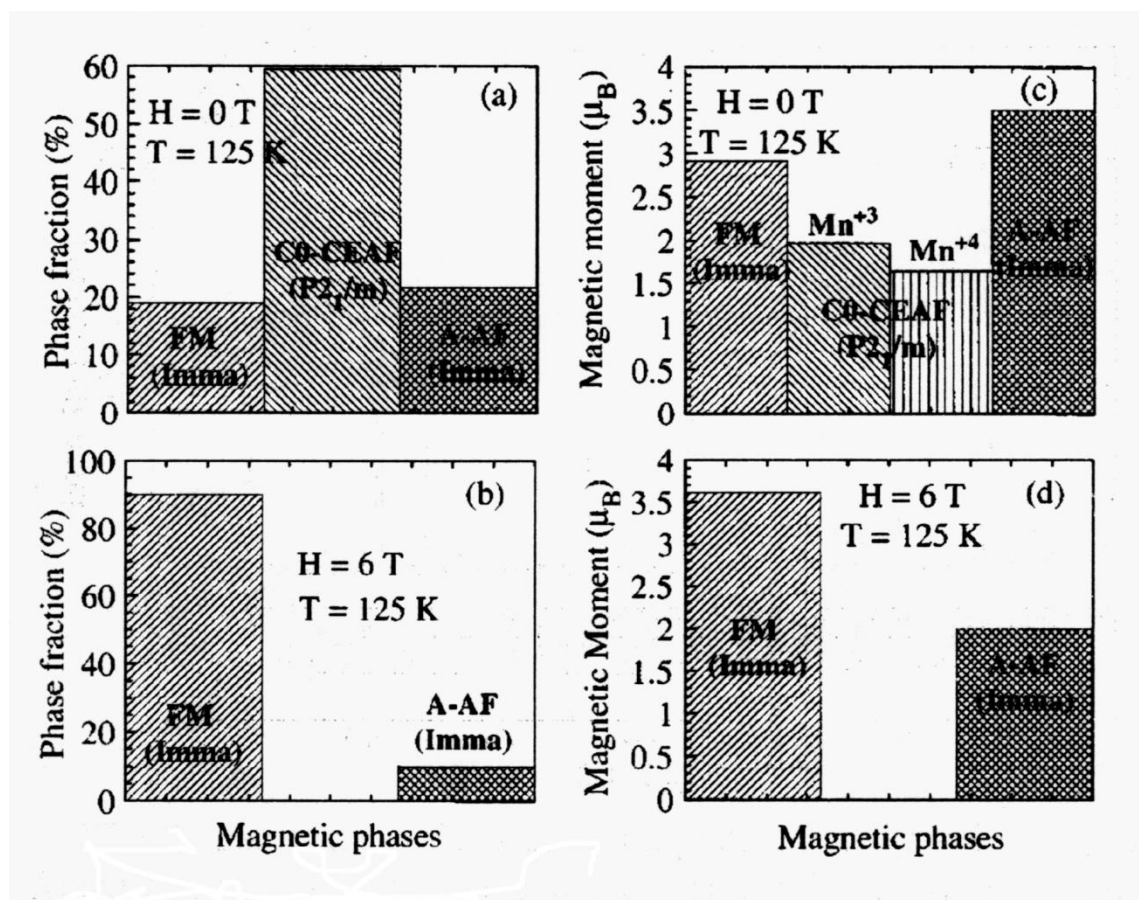


Рис. 1.5. Диаграммы процентного содержания различных фаз по объёму при  $H = 0$  Т (a) и  $H = 6$  Т (b) и магнитных моментов различных фаз при  $H = 0$  Т (c) и  $H = 6$  Т (d) при  $T = 125$  К в составе  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  [40]

Данные результаты согласуются с работой [28], в которой показано, что при малейшем отклонении от стехиометрии в системе из наполовину легированных манганитов происходит распад системы на перечисленные выше кластеры трех магнитных типов.

### 1.5. Физические свойства составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Система  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , также, как и рассмотренная ранее система  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , относится к классу манганитов с кристаллической структурой перовскита [28.44].

Имеется ряд работ, в которых была исследована магнитная структура данного состава. На основании данных нейтронной дифракции [45], ЭПР [46], спектров поглощения [47] и других исследований, приведенные в обзоре [28], было выявлено существование смешанного ферромагнитного – антиферромагнитного состояния вблизи  $T_C$  в составах  $0.17 \leq x \leq 0.3$ . Также было показано, что в составах с  $x < 0.175$  имеется изолирующее магнитно-двухфазное состояние, а в  $x = 0.175$  – проводящее, однако доля ферромагнитной фазы по объёму сопоставимо с долей антиферромагнитной фазы. Для образца с  $x = 0.3$  в отсутствии внешнего магнитного поля при низких температурах ферромагнитная фаза занимает почти весь объём образца.

### 1.6. Физические свойства состава $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$

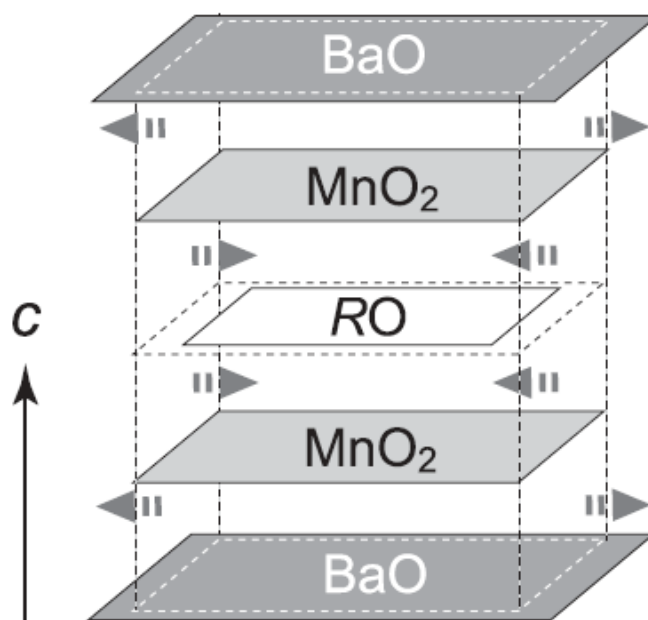
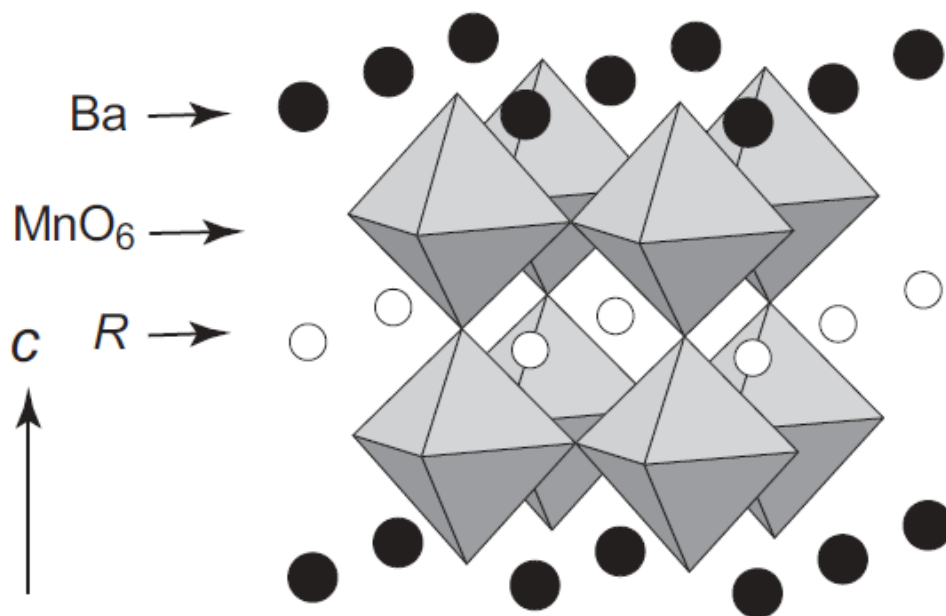


Рис. 1.6. Кристаллографическая структура соединений  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$ , где R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Te [109].



Впервые образец состава  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  был синтезирован и изучен в работах [48, 109]. Показано, что магнитные свойства данного состава сильно зависят от степени упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Идеально упорядоченные соединения типа  $\text{RBMn}_2\text{O}_6$  (где  $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Te}$ ) обладают тетрагональной симметрией с пространственной группой  $\text{P4}/\text{mmm}$ , представленной на рисунке 1.6.

Для состава со степенью упорядочения 96% были изучены спектры нейтронной и электронной дифракции, а также данные магнитной восприимчивости. Обнаружено два магнитных фазовых перехода: антиферромагнетик-ферромагнетик при  $T_N = 252\text{K}$  и ферромагнетик-парамагнетик при  $T_C = 303\text{K}$ . Помимо этого, при понижении степени кристаллографического порядка увеличивается число фрустрированных связей вплоть до состояния спинового стекла в полностью разупорядоченном составе [там же].

В дальнейших исследованиях [49] был получен 100% упорядоченный образец, а также катион-разупорядоченный (0 %) образец  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , который обладал кубической перовскитоподобной элементарной ячейкой. Также в данной работе показано, что между степенью упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , объемом элементарной ячейки и температурой Кюри существует определенная корреляция: чем выше степень упорядочения, тем меньше объем элементарной ячейки и выше температура Кюри. Для разупорядоченного образца наблюдается низкая  $T_C \approx 140\text{ K}$ , в то время как для полностью упорядоченного авторы приводят  $T_C \approx 320\text{ K}$ . Авторы [49] объясняют столь существенную разницу разным характером размещения катионов в А-подрешетке, что определяет локальное распределение углов связи  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ . Причём чем ближе средняя величина угла такой связи к открытому ( $180^\circ$ ), тем интенсивность обменных взаимодействий будет больше, что следует из эмпирических правил Гуденафа-Канамори [50]. Таким образом, в катион-упорядоченном образце повышается периодичность распределения углов связи  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ , а средняя длина связи  $\text{Mn} - \text{O}$  сокращается. В катион-разупорядоченном образце наблюдается обрат-

ная картина: катионы статистически рассредоточены, из-за чего возникают сильные локальные искажения в распределении углов связи Mn – O – Mn. Обменные взаимодействия в таком образце ослаблены, что ведёт к понижению температуры Кюри.

Также авторы [49], помимо рентгенографических и магнитометрических измерений, исследовали магнитосопротивление в данном составе. Максимальный полученный результат на полностью упорядоченном образце составил 10% в поле 9 кЭ. Максимум величины магнитосопротивления расположен выше комнатной температуры, что влечёт за собой интерес практического применения катион-упорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ .

## 1.7. Термоэдс в манганитах

Термоэдс в манганитах, в отличие от магнитосопротивления, было изучено гораздо более слабо. Температурная зависимость термоэдс в манганитах была исследована в работах [44, 51-62]. В большинстве указанных работ термоэдс невелика: она не превышала десятки мкВ/К. Кроме того, максимум эффекта в этих работах не связывался с районом  $T_C$ .

Магнитотермоэдс практически не изучалась: на эту тему нам известно всего лишь несколько работ. Например, в работе Джейма и др. [54] в составах  $La_{2/3}(Pb,Ca)_{1/3}MnO_3$  было обнаружено очень слабое влияние магнитного поля на термоэдс.

В [51] была исследована температурная зависимость термоэдс ряда манганитов, включая состав  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ . Термоэдс этого состава оказалась отрицательной, не превышала 30 мкВ/К и не имела особенностей в районе  $T_C = 330$  К. Авторы объяснили полученную низкотемпературную зависимость магнетонным и фононным увлечением, а в парамагнитной области – прыжковым поляронным механизмом переноса заряда. В работах [52, 62] были получены величины такого же порядка для отрицательной термоэдс в составах  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  с  $0.2 \leq x \leq 0.35$  и применялся подобный механизм их объяснения.

В работе [53] была исследована термоэдс подобных составов  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , где наблюдавшийся эффект в парамагнитном состоянии был также объяснён прыжковым механизмом переноса малых поляронов.

В перечисленных выше работах величина термоэдс не превышала нескольких десятков мкВ/К, вследствие чего эти материалы не считались перспективными для практического применения (преобразования тепловой энергии в электрическую). В 2010 и 2014 годах появились публикации о гигантской магнитотермоэдс в манганитах  $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0.3, 0.4, 0.5$ ) [55] и в  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  [56]. В первой работе в составе  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  термоэдс достигала 35 мВ/К в области перехода от состояния спинового стекла к парамагнитно-

му ( $\sim 40\text{K}$ ). Во второй работе термоэдс достигала ещё больше величины – 80 мВ/К.

В широком ряде работ [44, 51, 56, 60-61] используется следующее эмпирическое выражение для термоэдс  $S$  (1.3):

$$S = S_0 + S_1T + S_{3/2}T^{3/2} + S_3T^3 + S_4T^4, \quad (1.3)$$

Где  $S_0$  – значение термоэдс  $S$  при  $T = 0 \text{ K}$  – константа, используемая для отсечения низкотемпературной термоэлектрической составляющей. Второй член в формуле (1.3) отвечает за диффузию, третий – за вклад спиновых волн (увлечение носителей магнонами), четвёртый – за увлечение фононами, пятый член отвечает за вклад от спиновых флуктуаций в ферромагнитной фазе. Однако в упомянутых выше работах не изучалось непосредственное влияние магнитного поля на термоэдс.

Практическое применение термоэлектричества для преобразования тепловой энергии в электрическую ограничено из-за малой величины термоэлектрической добротности  $ZT$ , который зависит от квадрата термоэдс:

$$ZT = S^2/\rho k, \quad (1.4)$$

Здесь  $S$  – термоэдс,  $\rho$  – удельное электросопротивление и  $k$  – коэффициент теплопроводности. К настоящему времени в работах, посвященных увеличению термоэлектрической добротности, существенного прогресса достигнуто не было [63].

Хорошо известно, что чем теснее расположены атомы или атомные группы, образующие кристаллы, и чем слабее они связаны, тем более ангармоничны тепловые колебания и тем больше тепловое сопротивление и тем меньше теплопроводность материала [64]. Так как в ферронах кристаллическая решётка сжата по сравнению с антиферромагнитной матрицей, то их присутствие в образцах приводит к уменьшению теплопроводности и повышению термоэлектрической добротности.

### 1.8. Магнитокалорический эффект в манганитах

Магнитокалорическим эффектом (МКЭ) называется изменение температуры материала под действием внешнего магнитного поля в адиабатических условиях. Поиску материалов с МКЭ в области комнатных температур уделено немало работ, так как данный эффект лежит в основе магнитного охлаждения. Применение его на практике связано с такими областями техники, как аэрокосмическая отрасль и высокие технологии, где необходимо точечное охлаждение или же невозможно использовать традиционные холодильные установки с газовым сжатием. К тому же, магнитные холодильники являются экологически чистыми и не содержат хладагентов, вредных для атмосферы.

МКЭ в манганитах изучен относительно слабо. Известен широкий ряд работ начиная со второй половины 90-х годов XX века [65-101], среди которых почти во всех величина МКЭ  $\Delta T$  была не непосредственно измерена в результате эксперимента (то есть прямым методом), а вычислялась, в основном, из следующего выражения:

$$\Delta T = - \int_0^{H_{max}} \frac{T}{C_H} \left( \frac{dM}{dT} \right)_{H=const} dH, \quad (1.5)$$

где  $M$  – намагниченность и  $C_H$  – теплоемкость. Часть этого выражения представляет собой изменение магнитной составляющей энтропии  $\Delta S_M$  при постоянном внешнем магнитном поле:

$$\Delta S_M = - \int_0^{H_{max}} \left( \frac{dM}{dT} \right)_{H=const} dH \quad (1.6)$$

В большинстве из процитированных выше источников отмечалось существенное изменение магнитной энтропии в районе  $T_C$ , и рассчитанный таким

образом МКЭ в ряде случаев превышал  $\Delta T = 5$  К в поле  $\Delta H = 2$  Тл, наблюдавшийся в гадолинии.

Лишь в некоторых работах измерения МКЭ проводились прямым методом. В [79] была измерена серия образцов  $\text{La}_x\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ . Максимальное значение МКЭ в этой серии было обнаружено на образце  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и составляет лишь  $\Delta T = 2.7$  К в поле  $\Delta H = 2.6$  Тл при  $T_{\max} \approx 270$  К. В работе [101] был измерен МКЭ в ряде образцов манганитов (монокристаллы  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  и керамики  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ) в слабом переменном магнитном поле. Максимальное значение эффекта, наблюдаемого авторами, составило лишь  $\Delta T = 0.08$  К.

Однако сопоставление данных прямых измерений с рассчитанными из изменения магнитной части энтропии в работах [102-104] выявило, что расчетные значения в несколько раз завышены. Как показано авторами, такое несоответствие возникло вследствие того, что большинством исследователей не учитывали, что манганиты – это магнитно-двухфазные (ФМ и АФМ) полупроводники. Ввиду энергетической выгоды s-d обмена, носители заряда в них расположены в основном в ФМ части. Между данными частями имеется слабая обменная связь и величину МКЭ можно представить в виде [104]:

$$\Delta T = \Delta T_{FM} + \Delta T_{AFM}, \quad (1.7)$$

где  $\Delta T_{FM}$  и  $\Delta T_{AFM}$  – величины МКЭ ФМ и АФМ частей образца соответственно. Учитывая, что вблизи  $T_C$  производная  $dM/dT$  для ФМ части отрицательна, а для АФМ части, наоборот, положительна, то, как видно из формулы 1.5,  $\Delta T_{FM} > 0$ , а  $\Delta T_{AFM} < 0$ . МКЭ, вычисленный из резкого уменьшения намагниченности образца в районе  $T_C$  по формуле 1.6, будет соответствовать только ферромагнитной части образца и будет завышен, так как в нём не будет учтён вклад от АФМ кластеров образца, который меньше нуля. Таким образом, о значении МКЭ (причём как об абсолютной величине, так и о знаке) можно достоверно рассуждать только на основании данных прямых измерений.

В [103] на примере состава  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  показано, что вклад от разрушения АФМ порядка в кластерах А-типа в суммарный МКЭ образца также смещает точку максимума эффекта в сторону высоких температур. Таким образом, максимум МКЭ, в отличие от большинства других соединений, в которых обнаружен МКЭ, наблюдается не при температуре Кюри [105], а немного выше. Также в [103] была исследована парамагнитная восприимчивость  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ . Показано, что величины  $\theta$  значительно выше температур  $T_C$ . Авторы показали, что в районе  $T_C < T < \theta$  в образце имеются все названные выше типы магнитных кластеров, размер которых может варьироваться с температурой.

## ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Получение образцов

В данной работе исследованы как монокристаллические, так и поликристаллические образцы магнитных полупроводников – манганитов редких земель различных составов.

Монокристаллические образцы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.15, 0.3, 0.5$ ),  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.45$ ) были получены А.М. Балбашовым (МЭИ) с помощью бестигельной зонной плавки при оптическом нагреве на разработанной им установке УРН-2-3П [106]. Согласно данному методу поликристаллический затравочный стержень, полученный по керамической технологии из исходных оксидов и карбонатов ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$  или  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ), протягивается вниз с фиксированной линейной скоростью  $V$  от 0.5 до 33 мм/час через зону расплава, где происходит его перекристаллизация в монокристалл. Источником локального нагрева при этом является излучение дуговой ксеноновой лампы высокого давления ДКСРШБ5000 мощностью 5 кВт, сфокусированное двумя эллиптическими отражателями. Размещение плавающей зоны расплава происходит при встречном вращении перекристаллизованного образца и затравки от 10 до 500 оборотов в минуту. Температурный градиент в зоне расплава достигает 100 град/мм, что позволяет обеспечить условие однофазности получаемого кристалла. Готовый материал имеет вид цилиндрического стержня радиусом до 6 мм и высотой до 10 см. Один из образцов  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  был охлаждён в атмосфере кислорода, другой – в воздушной атмосфере. Контроль за фазовым составом, а также параметрами кристаллической решётки осуществлялся на рентгеновском дифрактометре Kristalloflex Siemens D5000.

Поликристаллические образцы  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  и  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  были изготовлены и проанализированы на химическом факультете МГУ по стандартной



керамической технологии О.Ю. Горбенко и А. Р. Каулем. Контроль за фазовым составом, а также параметрами кристаллической решётки образца  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  осуществлялся на рентгеновском дифрактометре Kristalloflex Siemens D5000. Полученная керамика является перовскитом с орторомбической структурой (группа  $Pnma$ ) и следующими постоянными решетки при комнатной температуре:  $a = 5.424 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.678 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.434 \text{ \AA}$ . Параметр орторомбичности, вычисленный из данных постоянных решетки, равен 0.2 % — то есть структура образца близка к кубической. Однофазность образца была также подтверждена методом рамановской спектроскопии с помощью спектрометра Jobin-Yvon T64000 с тройным монохроматором: наблюдались фононные моды, характерные лишь для орторомбических манганитов с  $Pnma$ -симметрией.

В образце  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с целью воспроизведения высокой степени кристаллографического порядка между ионами Pr и Ba проводились отжиги при низком парциальном давлении  $\text{O}_2$ , а затем окисление образца при низкой температуре для ликвидации кислородных вакансий, возникших в во время восстановления. Полученный образец был исследован на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab в спектре углов  $5^\circ\text{--}80^\circ 2\theta$  с шагом  $0.02^\circ$ . Затем была проведена съёмка в диапазоне  $5^\circ\text{--}120^\circ 2\theta$  с шагом  $0.01^\circ$  с усреднением данных по 5 экспериментам с целью прецизионного уточнения параметров. Также была проведена EXAFS-спектроскопия образца в Центре Синхротронного Излучения (РНИЦ «Курчатовский Институт»). Установлено, что образец обладает симметрией  $P4/mmm$  и следующими постоянными решетки при комнатной температуре:  $a = 3.90002 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7497 \text{ \AA}$ . По результатам анализа степень порядка в образце достигает 96%.

Измерения проводились на образцах, выточенных в форме параллелепипедов.

## 2.2. Экспериментальная установка для измерения термоэдс, магнитотермоэдс, магнитокалорического эффекта, электросопротивления и магнитосопротивления

Измерения магнитокалорического эффекта, электросопротивления, магнитосопротивления, термоэдс и магнитотермоэдс проводились в интервале температур от 77 до 350 К и магнитных полей от 0 до 14.2 кЭ.

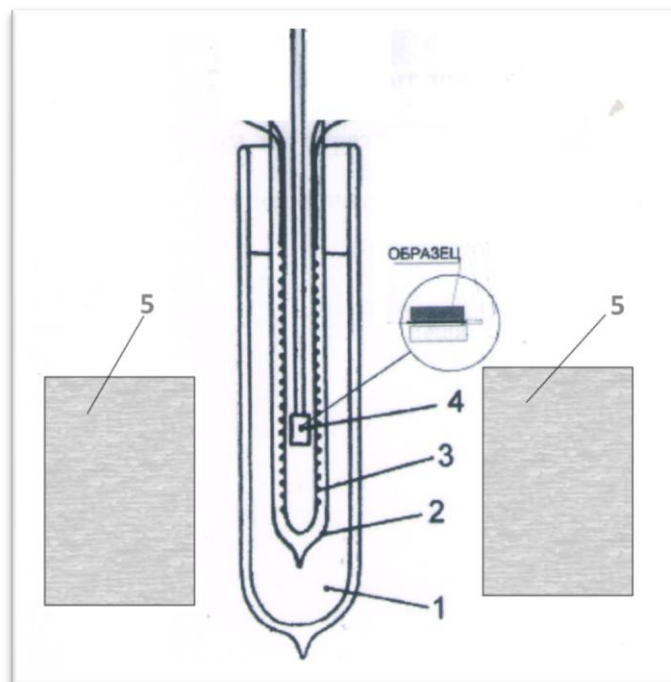


Рис. 2.1. Измерительная установка. 1 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 2 – измерительная вставка, 3 – внутренняя трубка вставки, на которую намотан нагреватель, 4 – шток с образцом, 5 – полюса электромагнита.

Образец, выточенный в форме параллелепипеда, был приклеен с помощью изолирующего клея БФ-4 на текстолитовую подложку на конце штока (цифра 4 на рисунке 2.1). Для измерения сигнала к концам образца были подведены тонкие медные проводники, наклеенные с помощью токопроводящего клея «Контактол Радио» на графитовой основе с заявленным удельным сопротивлением  $1.5 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2$ , которое значительно меньше сопротивления исследуемых полупроводников. От образца к измерительным приборам сигнал поступал по тонким попарно витым медным проводникам.

Шток с измеряемым образцом помещался во внутреннюю трубку металлической измерительной вставки с двойными стенками. Для центровки и предотвращения движения штока внутри вставки сверху и снизу места крепления образца к штоку было припаяно текстолитовое кольцо. Вокруг внутренней стенки вставки была бифилярно намотана электрическая печь для регулировки температуры измеряемого образца (цифра 3 на рисунке 2.1). Напряжение на обмотках электрической печи подавалось линейным двухполярным источником питания Motech LPS305. Для предотвращения конденсации влаги на поверхности образца, создания адиабатических условий и уменьшения потерь, связанных с теплообменом, внутри вставки создавался вакуум с помощью насоса VALUE V-I 280SV с остаточным давлением 0.2 Па. Измерительная вставка помещалась между полюсов лабораторного электромагнита ФЛ-1.

Температура в течение эксперимента определялась по двум тонким независимым медь-константановым термопарам, которые были размещены в предельной близости от измеряемого образца с двух концов, не соприкасаясь с ним для исключения электрического контакта. Опорные спаи термопар были помещены в сосуд с таящим льдом. Градуировка термопар производилась по стандартной методике с использованием трёх реперных точек, покрывавшим весь диапазон измерений: кипения азота, таяния льда и кипения воды.

Измерения температуры образца и величины эффектов производились двумя методами: непосредственным измерением на универсальном вольтметре В7-65 и на компьютере с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) National Instruments NI USB-9211A. Универсальный вольтметр В7-65 обладает внутренним сопротивлением не менее 1 ГОм в задействованных измерительных диапазонах и позволяет измерять напряжение постоянного тока с точностью 1 мкВ и погрешностью измерения  $\pm(0.02 \% + 5$  единиц младшего разряда), а также электросопротивление с точностью 1 Ом и погрешностью  $\pm(0.06 \% + 10$  единиц младшего разряда). Плата АЦП NI USB-9211A позволяет измерять малые значения электрического напряжения с типовым значением относительной

погрешности измерения 0.1% и входным сопротивлением 20 МОм. Таким образом, ток, протекающий через образец, был порядка  $\sim 10^{-11}$  А. Работа измерительной установки была автоматизирована с использованием программы, написанной в среде разработки LabView, описанной в главе 2.3 данной диссертации.

### 2.3. Программное обеспечение экспериментальной установки

Для записи и обработки сигналов с АЦП платы NI USB-9211А использовался компьютер с программой, написанной в среде разработки LabView. Данная программа позволяет запрашивать данные с трёх каналов АЦП платы (две термомпары и электрическое напряжение) с заданной частотой, производить их первичную обработку и записывать полученные данные в заданный файл в формате таблицы Excel. Взаимодействие LabVIEW с устройством осуществлялось посредством стандартного инструментального драйвера NI-DAQ.

Интерфейс программы состоит из двух вкладок – «Настройки» (рисунок 2.2) и «Результат» (рисунок 2.3).

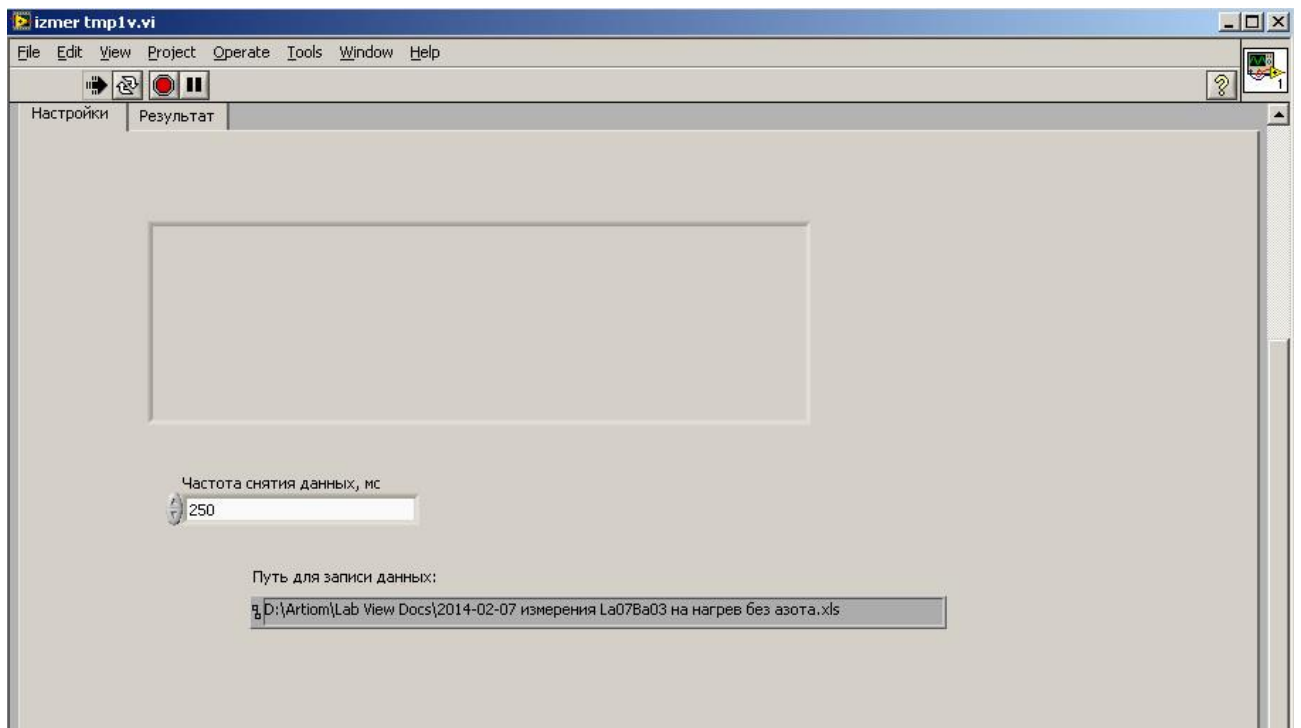


Рис. 2.2. Пользовательский интерфейс программы для измерения и записи данных на LabView. Вкладка «Настройки»

На первой вкладке имеется возможность установить период регистрации сигнала, поступающего с измерительной платы и конечный путь для записи результата в xls-таблицу. Технически имеется возможность установить мини-

мальный период от 1 мс, однако на практике, ввиду измерения устоявшихся величин, использовались периоды измерений 250-500 мс.

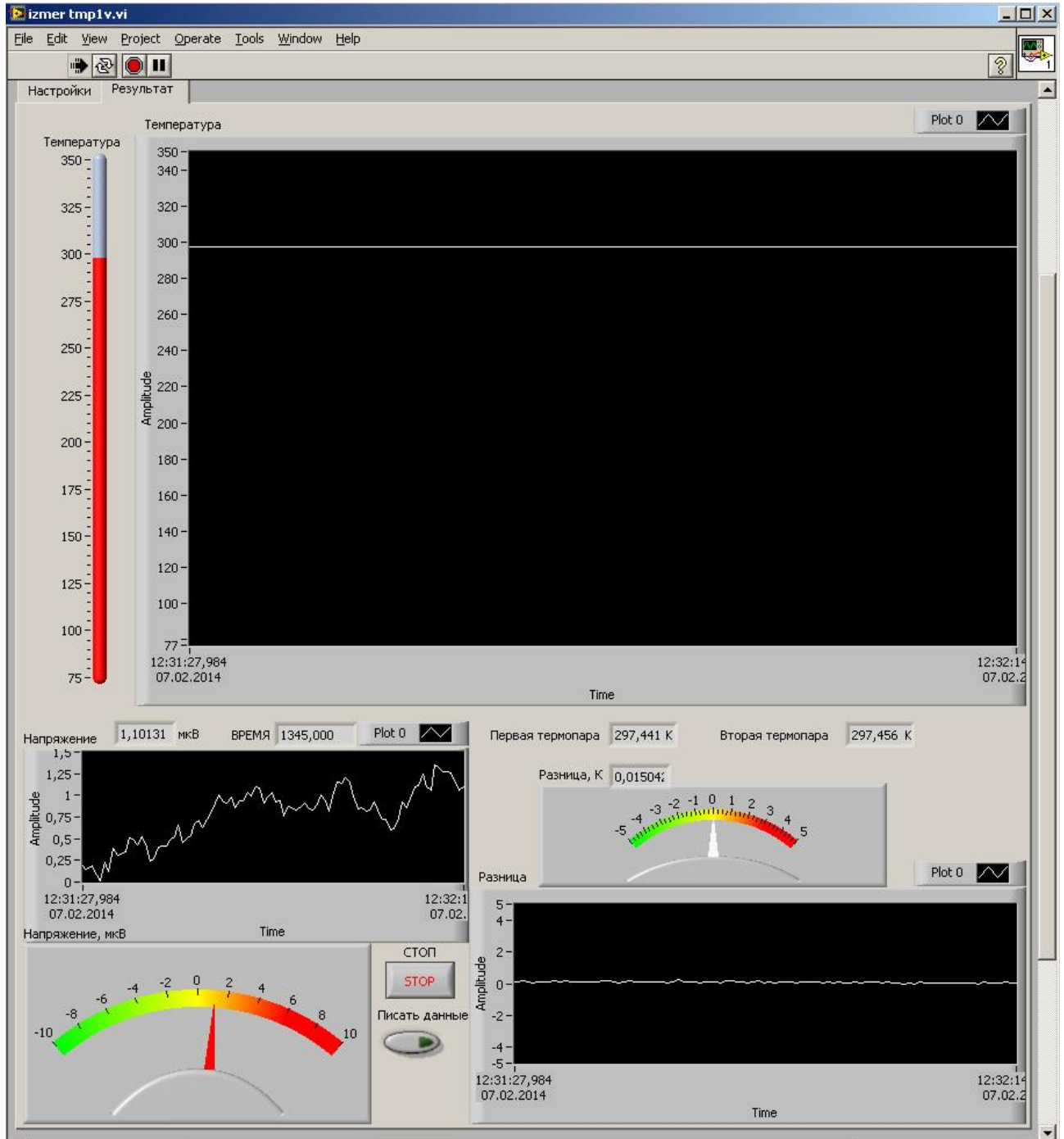


Рис. 2.3. Пользовательский интерфейс программы для измерения и записи данных на LabView. Вкладка «Результат»

На второй вкладке представлен основной измерительный инструментарий программы: самописцы и индикаторы для двух термопар и регистрируемого

напряжения, а также отдельный самописец для отображения разности температур между двумя термопарами. На данной вкладке расположена кнопка «Пуск»/«Стоп» для запуска и остановки процесса измерений и переключатель-индикатор «Писать данные», запускающий и останавливающий процесс экспорта данных в xls-файл.

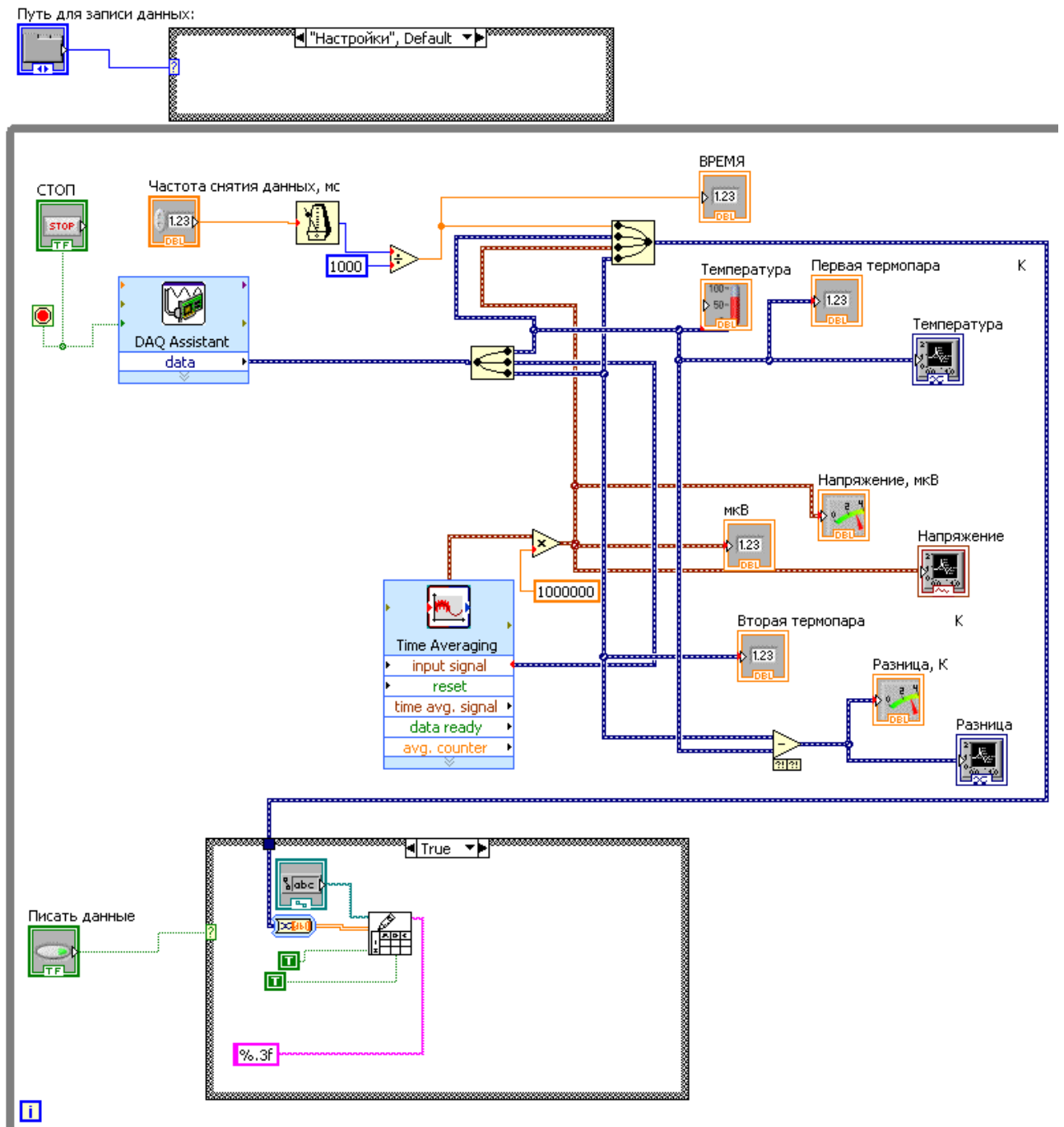


Рис. 2.4. Блок-схема программы для записи данных на LabView.

Блок-схема программы отображена на рисунке 2.4. Поступающий с АЦП платы поток данных (элемент DAQ Assistant) разделяется на три потока – две температуры и напряжение. Полученные значения напряжения в вольтах умножается на 1 миллион и выравниваются по времени (фильтрация шума). Далее значения выводятся на экран для текущего контроля, вновь собираются вместе, к ним добавляется отсчёт времени по таймеру (справа вверху на рисунке) и записываются в файл в виде таблицы (модуль блока записи на рисунке внизу). Итого каждая строчка исходной таблицы содержит в себе информацию о текущей метке времени (в миллисекундах с момента запуска программы), значений температуры на обоих термопарах и значении напряжения, регистрируемого на концах образца.



## 2.4. Методика измерения термоэдс и магнитотермоэдс

Измерения термоэдс и магнитотермоэдс производилось на описанной выше установке. Для создания температурного градиента на один из концов образца была бифилярно намотана электрическая печь из константановой проволоки, с помощью которой поддерживалась разность температур между концами образца 5 К.

При каждой температуре измерения для стабилизации температуры после включения печек производилась выдержка в 10 минут. Регистрировались значения температуры и напряжения на концах образца, затем измерения повторялись при установке внешнего магнитного поля от 1.86 кЭ до 14.17 кЭ. Между измерениями при различных магнитных полях производилась выдержка в 30 секунд для установления требуемой величины магнитного поля. Окончательное значение термоэлектродвижущей силы  $S$  рассчитывалось по формуле:

$$S = \frac{U_2 - U_1}{T_2 - T_1} \quad (2.1)$$

где  $U_1$  и  $U_2$  – потенциалы концов образца, а  $T_1$  и  $T_2$  – их температуры.

За среднюю температуру образца в данной точке  $T$  при построении графика зависимости эффекта от температуры бралось среднее значение между концами образца  $T_1$  и  $T_2$ .

Магнитотермоэдс  $\Delta S/S$  вычислялась из термоэдс по следующей формуле:

$$\Delta S/S = \frac{S_H - S}{S} \quad (2.2)$$

где  $S_H$  – значение термоэдс во внешнем магнитном поле, а  $S$  – значение термоэдс при той же температуре, но без внешнего магнитного поля.

Погрешность измерения температуры определялась точностью АЦП платы и составляет 0.01 К. Погрешность измерения напряжения с помощью АЦП платы – 0.01%. Учитывая характерный диапазон значений измеряемых величин, погрешность измерения термоэдс составила 0.2%, магнитотермоэдс – 0.5%.

## 2.5. Методика измерения электрического сопротивления и магнитосопротивления

Сопротивление и магнитосопротивление измерялось на установке, описанной в главе 2.2. Сигнал с измерительных контактов подавался на цифровой вольтметр В7-65 с функцией омметра (его характеристики также описаны в главе 2.2). Сигнал с термопар подавался на АЦП и обрабатывался в дальнейшем на компьютере (см. главу 2.3).

При каждой температуре измерения для стабилизации температуры после включения печи производилась выдержка в 10 минут. Регистрировалось значение температуры и сопротивления образца, затем измерения повторялись при установке внешнего магнитного поля от 1.86 кЭ до 14.17 кЭ. Между измерениями при различных магнитных полях производилась выдержка в 30 секунд.

Для расчёта удельного электросопротивления применялась следующая формула:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad (2.3)$$

где  $l$  – продольная длина проводника между измеряемыми концами,  $R$  – измеренное значение сопротивления,  $S$  – площадь поперечного сечения.

Удельное магнитосопротивление  $\Delta\rho/\rho$  вычислялась из удельного сопротивления по следующей формуле:

$$\Delta\rho/\rho = \frac{\rho_H - \rho}{\rho} \quad (2.4)$$

где  $\rho_H$  – удельное электросопротивление в приложенном магнитном поле, а  $\rho$  – без поля при той же температуре.

Погрешность измерения сопротивления на универсальном вольтметре-омметре В7-65 в диапазоне характерных величин измерений составляет 0.1%, погрешность измерений штангенциркулем линейных размеров образца составляет 0.05 мм. Погрешность измерений удельного магнитосопротивления как результат косвенных измерений равна приблизительно 0.2%.

## 2.6. Методика измерения магнитокалорического эффекта

Магнитокалорический эффект измерялся на установке, описанной в главе 2.2. Для создания адиабатичных условий эксперимента используемый насос работал непрерывно на откачку внутренней полости вставки, в которой находился образец. Сигнал с измерительных контактов подавался на АЦП и обрабатывался в дальнейшем на компьютере (см. главу 2.3).

Перед проведением измерений на манганитах установка была протестирована на образце высокочистого (99.99%) гадолиния. Полученный результат – 3.33 мВ/К при  $T = 289$  К в поле 11 кЭ – хорошо согласуется с литературным значением [105].

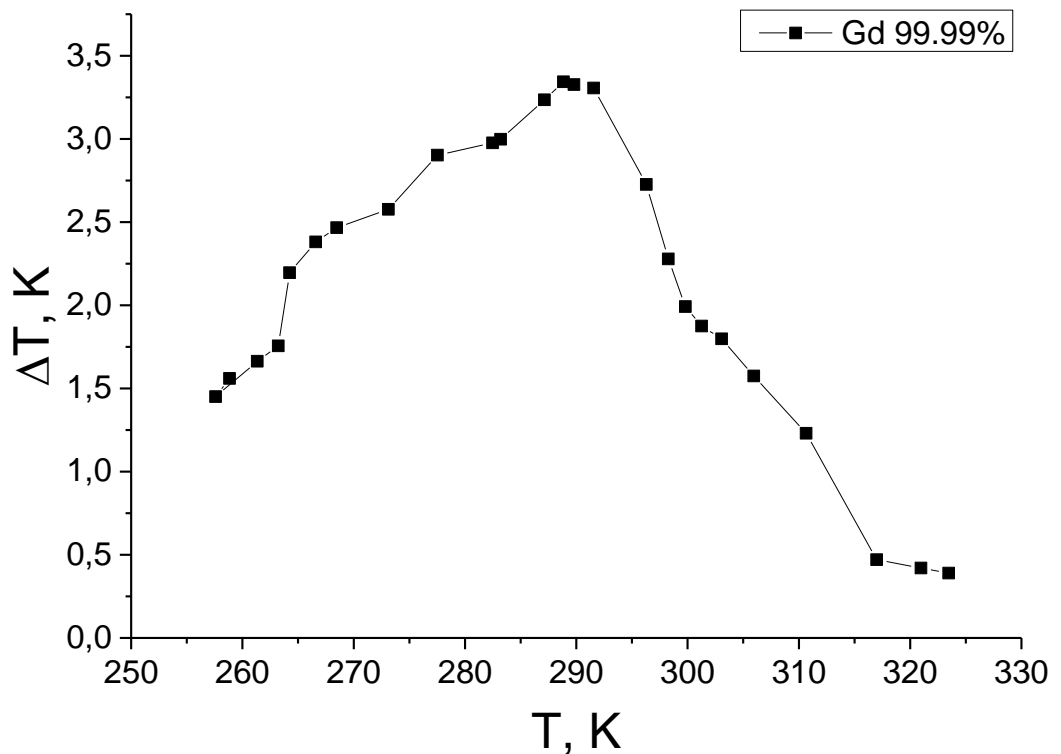


Рис. 2.5. Магнитокалорический эффект в образце высокочистого (99.99%) гадолиния в магнитном поле 11 кЭ (тестирование установки).

Методика эксперимента заключалась в следующем: после каждой установки нового значения температуры производилась выдержка 10 минут, фиксировалось установившееся значение температуры образца, затем включалось

магнитное поле и фиксировалось максимальное изменение температуры образца. За температуру образца в каждой точке  $T$  бралось среднее значение между концами образца  $T_1$  и  $T_2$ .

Окончательный результат измерений – магнитокалорический эффект  $\Delta T$  рассчитывался как разность температур образца в приложенном магнитном поле и без поля:  $\Delta T = T_H - T$ .

Погрешность измерения температуры определялась точностью АЦП платы и составляет 0.01 К. Погрешность измерения магнитокалорического эффекта как результат вычитания двух температур – 0.02 К.

Для ряда соединений МКЭ, помимо прямых измерений, описанных выше, также был рассчитан из данных по намагниченности. При расчётах было сделано предположение, зависимость теплоёмкости от магнитного поля значительно слабее изменения намагниченности вблизи температуры Кюри  $T_C$ . Это позволяет упростить исходную формулу 1.5, сведя определение МКЭ  $\Delta T_{th}$  к расчёту изменения магнитной части энтропии в области  $T_C$  по формуле 1.6. Производная  $dM/dT$  была рассчитана трёхточечной интерполяцией после численного сглаживания кривых намагниченности  $M(T)$ . Численное интегрирование в формуле 1.5 производилось методом Симпсона.

## 2.7. Методика измерения намагниченности

Измерение намагниченности проводилось на СКВИД-магнетометрах Quantum Design MPMS-5 и MPMS-7 в институте физики Польской академии наук (Варшава, Польша) в интервале температур 5 – 350 К с точностью  $10^{-2}$  К и в полях до 50 и 70 кЭ соответственно с точностью  $10^{-3}$  кЭ. Данные установки позволяют проводить измерения магнитного момента образцов с высокой точностью – до  $10^{-8}$  ед. СГСМ/см<sup>3</sup>.

Образец помещается в желатиновую капсулу внутри трубки и опускается в криостат магнетометра. Измерения намагниченности проводились в режиме ZFC и FC со стабилизацией величины магнитного поля в каждой экспериментальной точке. В качестве эталона использовался палладий, магнитная восприимчивость которого при  $T = 293.1$  К принималась равной  $5.3 \times 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г.

### ГЛАВА 3. Исследование термоэдс в манганитах

#### 3.1. Изучение термоэдс, магнитотермоэдс, сопротивления и магнитосопротивления в слаболегированном $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0.15 \leq x \leq 0.3$ )

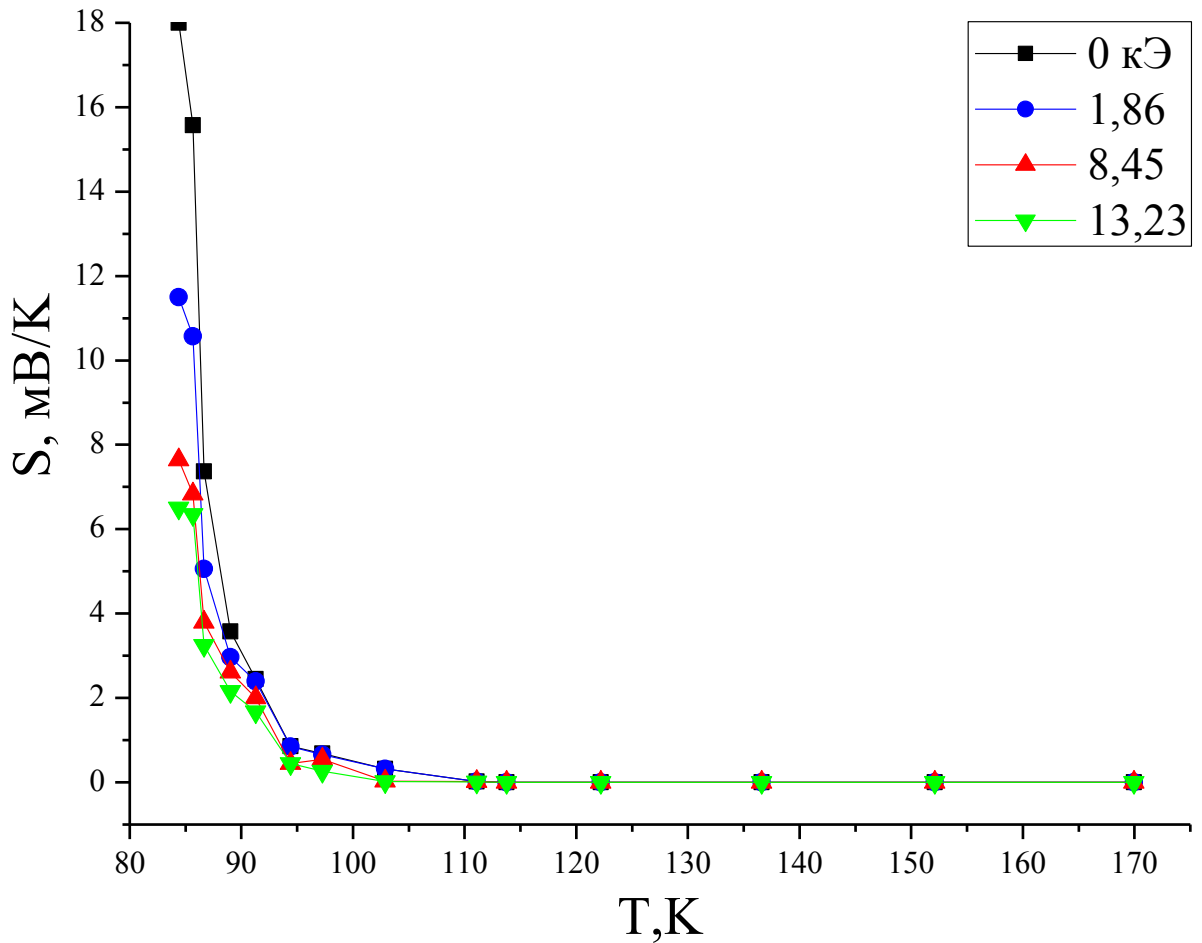


Рис. 3.1. Температурная зависимость термоэдс  $S(T)$  в различных магнитных полях для образца с  $x = 0.3$  с геометрическими размерами 11 мм x 2.5 мм x 3 мм.

На рис. 3.1 показана температурная зависимость термоэдс  $S(T)$  в разных магнитных полях образца с  $x = 0.3$ , с геометрическими размерами 11 мм x 2.5 мм x 3 мм. Из рисунка видно, что в районе  $T_C = 87$  К, термоэдс достигает гигантской величины 18 мВ/К и выше этой температуры быстро спадает.

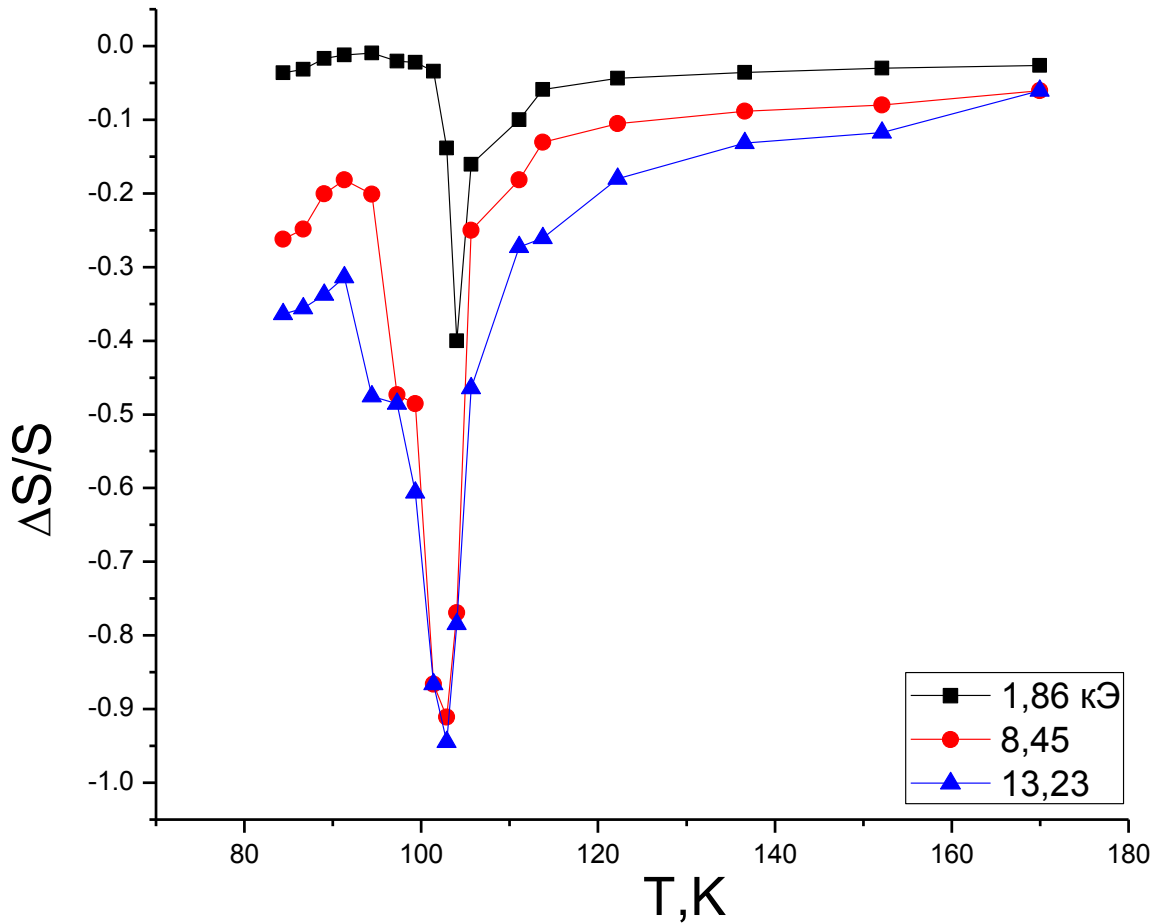


Рис. 3.2. Температурная зависимость магнитотермоэдс  $\{\Delta S/S\}(T)$  в разных магнитных полях образца с  $x = 0.3$ .

На рис. 3.2 показана температурная зависимость магнитотермоэдс  $\{\Delta S/S\}(T)$  в разных магнитных полях этого образца. Видно, что магнитотермоэдс отрицательна и по модулю достигает гигантского значения 94.5% при внешнем магнитном поле 13.23 кЭ вблизи  $T_C$ . Похожее поведение термоэдс и магнитотермоэдс наблюдалось и в составах с  $x = 0.15, 0.2, 0.25$ . Максимальные величины  $S$  и  $|\Delta S/S|$ , наблюдавшиеся у них вблизи  $T_C$ , представлены в таблице 3.1, из которой видно, что у всех изученных образцов наблюдаются их гигантские величины.

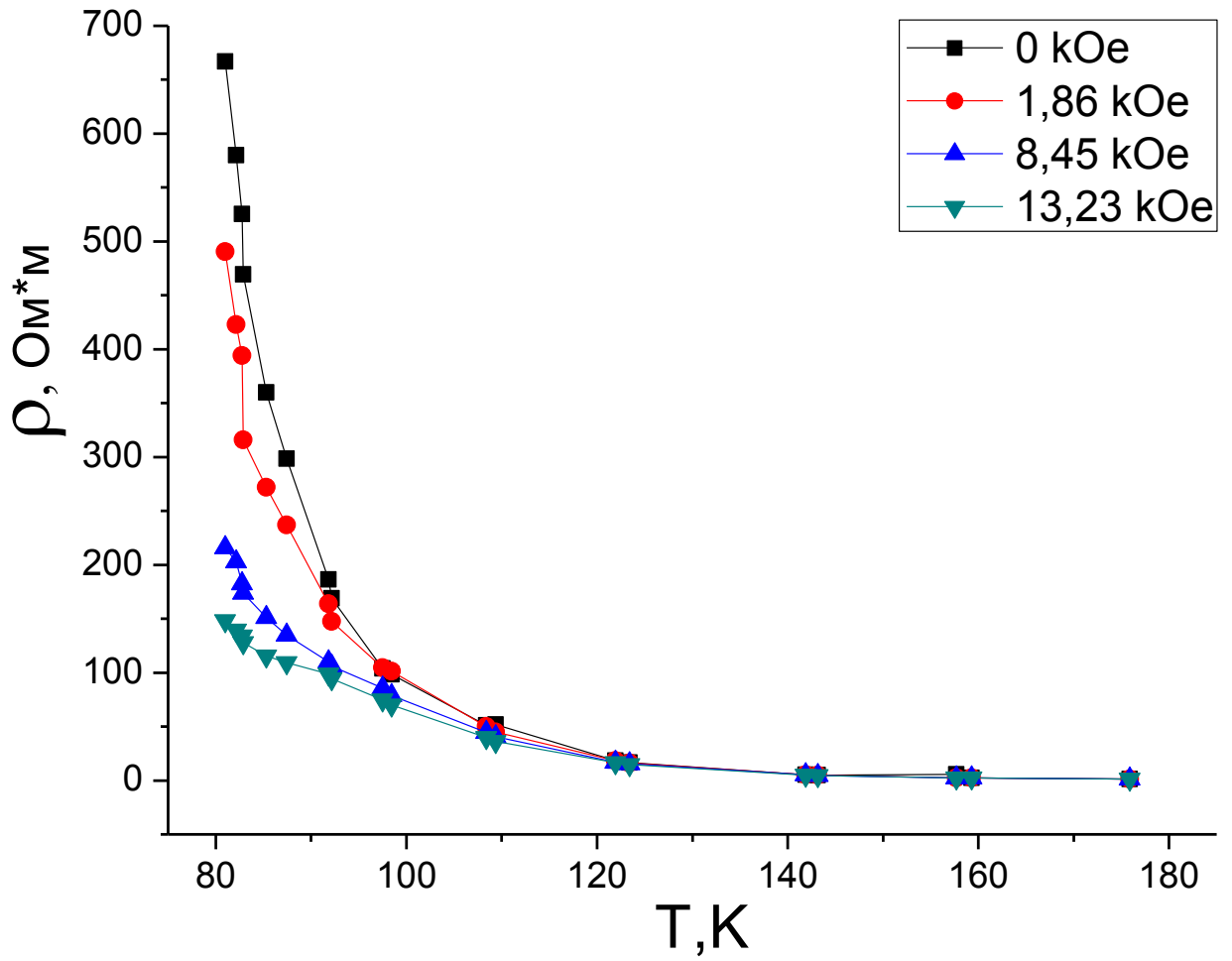


Рис. 3.3. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  в разных магнитных полях для образца с  $x = 0.3$ .



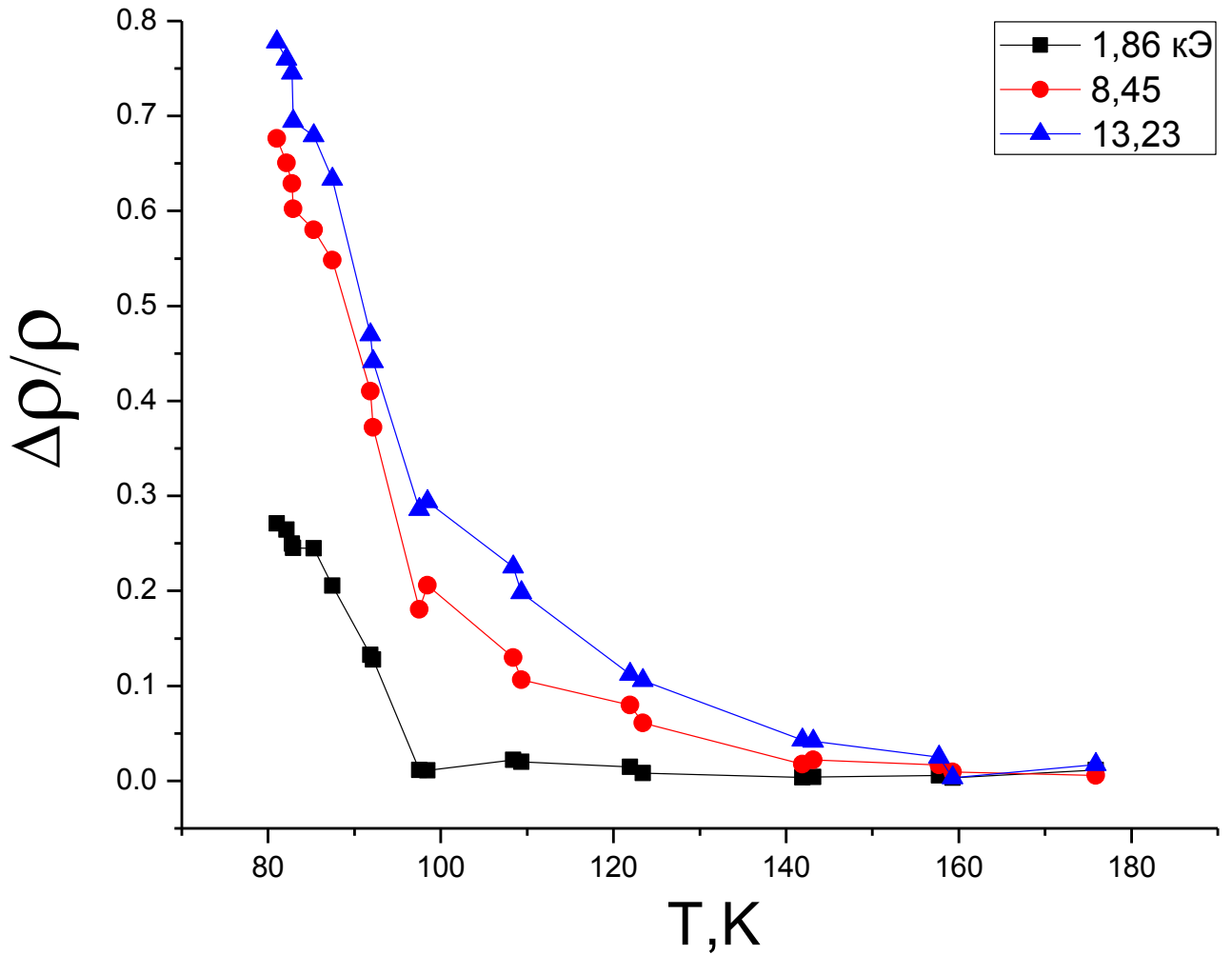


Рис. 3.4. Температурная зависимость магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho(T)$  в разных магнитных полях для образца с  $x = 0.3$ .

На рис. 3.3-3.4 показаны температурные зависимости электросопротивления  $\rho$  и магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  в различных магнитных полях для состава с  $x = 0.3$ . Из рисунков видно, что наблюдается резкое возрастание  $\rho$  и гигантское отрицательное магнитосопротивление, характерное для легированных магнитных полупроводников. К сожалению, технические средства не позволяли получить зависимости для более низких температур, однако в литературе [110] приводятся данные, что при  $T \approx 80\text{K}$  достигается максимум  $\rho \sim 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , а при более низких температурах держится на уровне нескольких  $\text{Ом}\cdot\text{м}$ .

Большинство исследователей объясняют такое поведение существованием примесных ферронов. Аналогичная зависимость  $\rho$  и  $\Delta\rho/\rho$  наблюдалась и в составах с  $x = 0.15, 0.2, 0.25$ . Максимальные величины  $\rho$  и  $\Delta\rho/\rho$  для всех исследованных образцов представлены в таблице 3.1. Сравнивая рисунки 3.3 и 3.2, 3.4 и 3.1 можно заметить схожесть в поведении кривых  $\rho(T)$  и  $S(T)$ , а также  $\Delta\rho/\rho(T)$  и  $\Delta S/S(T)$  в зависимости от температуры и магнитного поля. Это указывает на то, что они вызваны одной и той же причиной – существованием ферронов, так как при термальном разрушении ферронов или их разрушении под действием магнитного поля термоэдс и сопротивление образца резко падают.

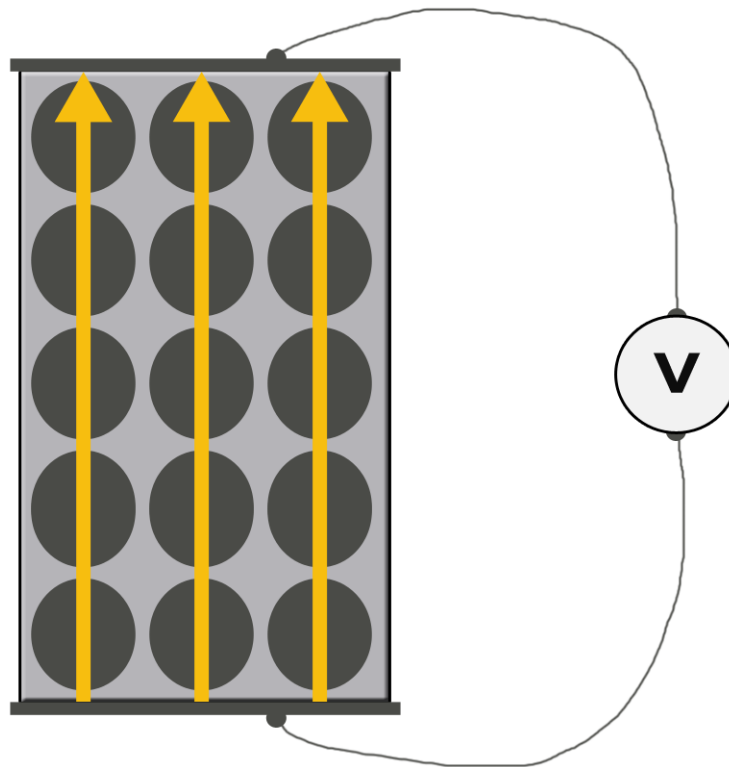


Рис. 3.5. Схематическое изображение магнитнополупроводникового образца, содержащего нанокластеры ферронного типа или с зарядово-орбитальным упорядочением при измерении термоэдс.

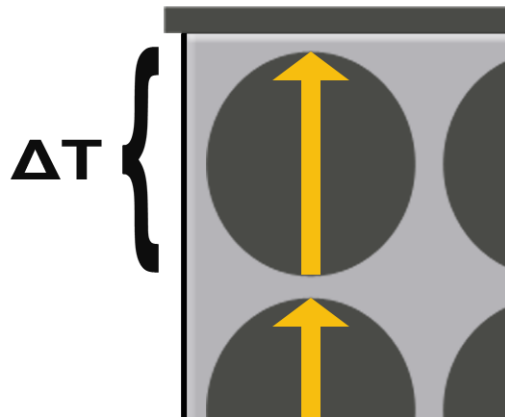


Рис. 3.6. Схематическое изображение одного кластера.

Указанное поведение можно объяснить следующим образом. На каждом ферроне, от общего градиента температуры  $\Delta T$  создаётся локальный градиент  $\Delta T_1$ , который, в свою очередь, образует на нём термоэдс  $S_1$ . На рис. 3.5 показана схема образца с такими кластерами. От каждой такой микрообласти (рис. 3.6) происходит вклад  $(S_1 - S_2)$  в термоэдс всего образца. Здесь  $S_2$  – термоэдс антиферромагнитной матрицы в отсутствии феррона. То есть вклад от ферронов влияет на эффективное значение  $S$  всего образца. Как было показано в литературном обзоре, концентрация ферронов в образце определяется концентрацией легирующей примеси. Таким образом, концентрацией примеси можно регулировать и значение самой термоэдс.

Таким образом, в легированных магнитных полупроводниках, к которым относятся манганиты, величина термоэдс может быть значительно повышена по сравнению с нелегированными за счёт увеличения концентрации примеси. Как было показано в литобзоре, увеличение количества ферронов ведёт к уменьшению коэффициента теплопроводности, что, согласно соотношениям (1.5-1.6), приводит к увеличению коэффициента полезного действия.

Кроме того, величину термоэдс при этом можно регулировать магнитным полем.

Таблица 3.1. Температура Кюри  $T_c$  и максимальные величины термоэдс  $S$ , магнитотермоэдс  $\Delta S/S$ , удельного электросопротивления  $\rho$ , магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  в районе температуры Кюри в зависимости от степени легирования  $x$  в составе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

$x$	$T_c$ , К	$S$ , мВ/К	$\Delta S/S$	$\rho$ , Ом·м	$\Delta\rho/\rho$
0.15	80	16.2	-0.54	1683	-0.7
0.2	90	26.2	-0.37	2083	-0.33
0.25	95	57.9	-0.64	2599	-0.51
0.3	87	18.0	-0.94	677	-0.76

### 3.2. Изучение термоэдс, магнитотермоэдс, сопротивления и магнитосопротивления в сильнолегированном $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.45$ )

На рисунках 3.7-3.12 показаны температурные зависимости термоэдс  $S$ , магнитотермоэдс  $\Delta S/S$  и удельного электросопротивления  $\rho$  в различных магнитных полях монокристаллического образца, охлажденного в воздушной атмосфере при его получении, и поликристаллического образца.

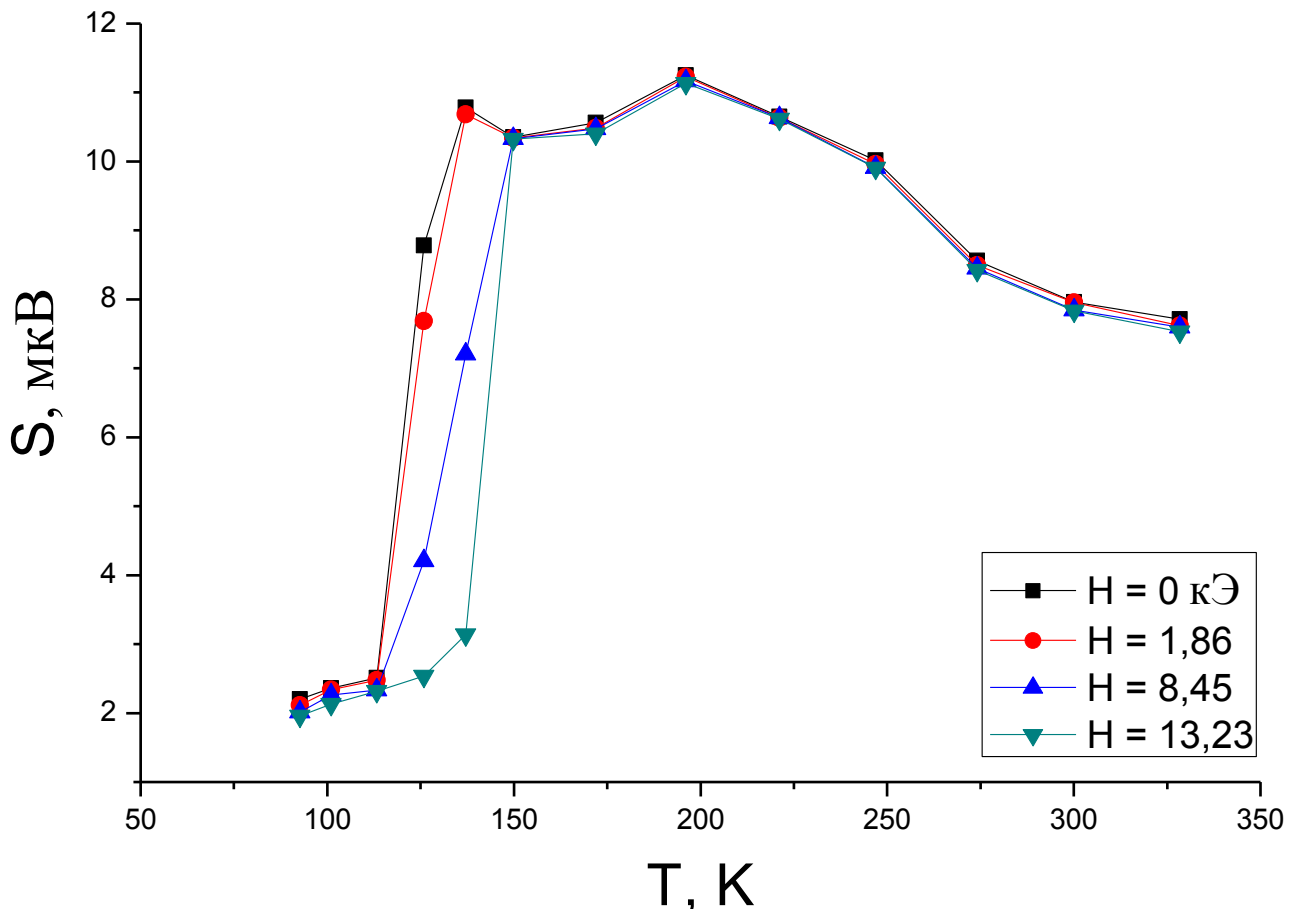


Рис. 3.7. Температурная зависимость термоэдс  $S(T)$  монокристаллического образца  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , охлаждённого на воздухе.

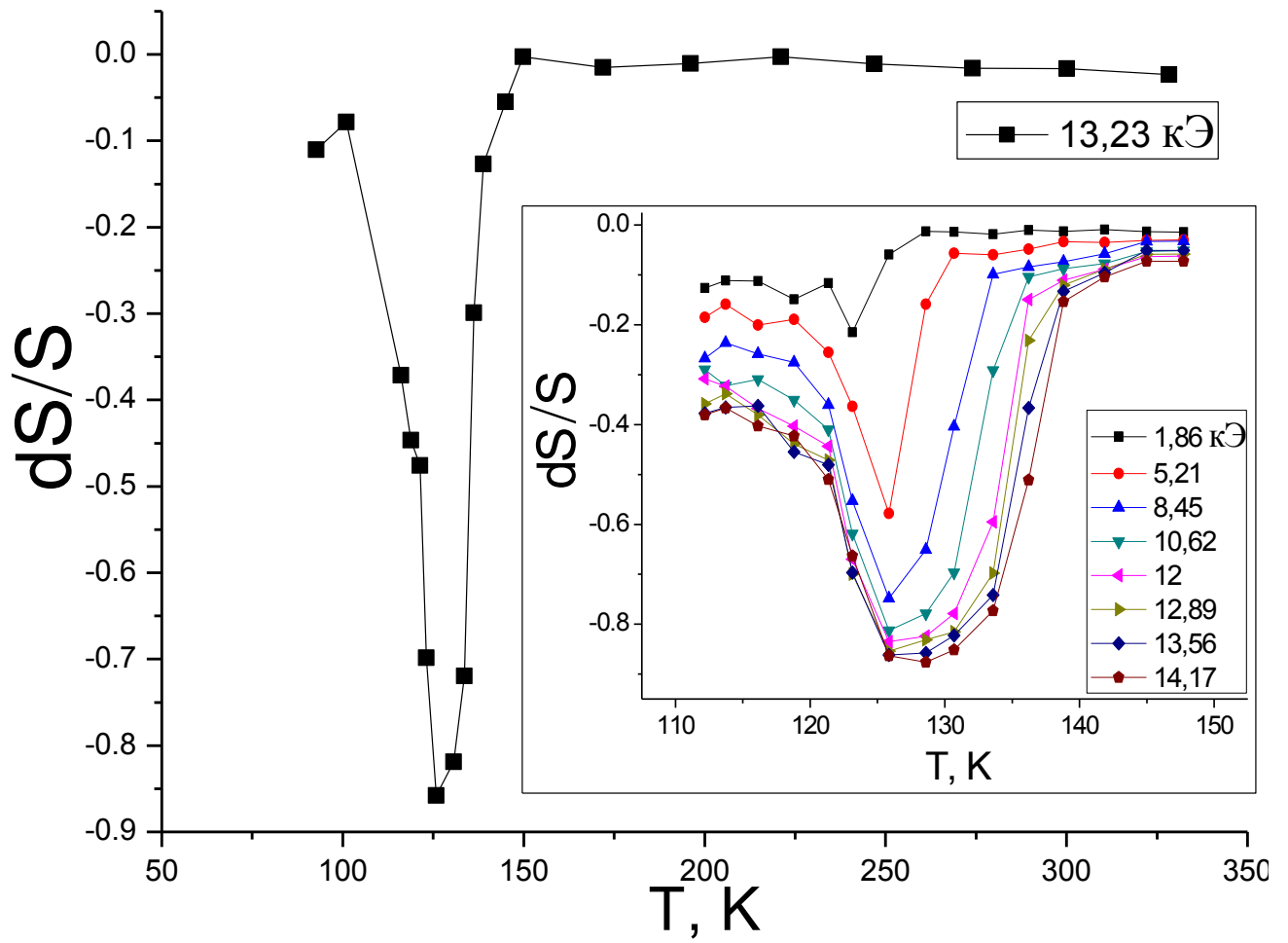


Рис. 3.8. Температурная зависимость магнитотермоэдс монокристаллического образца  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , охлаждённом на воздухе.

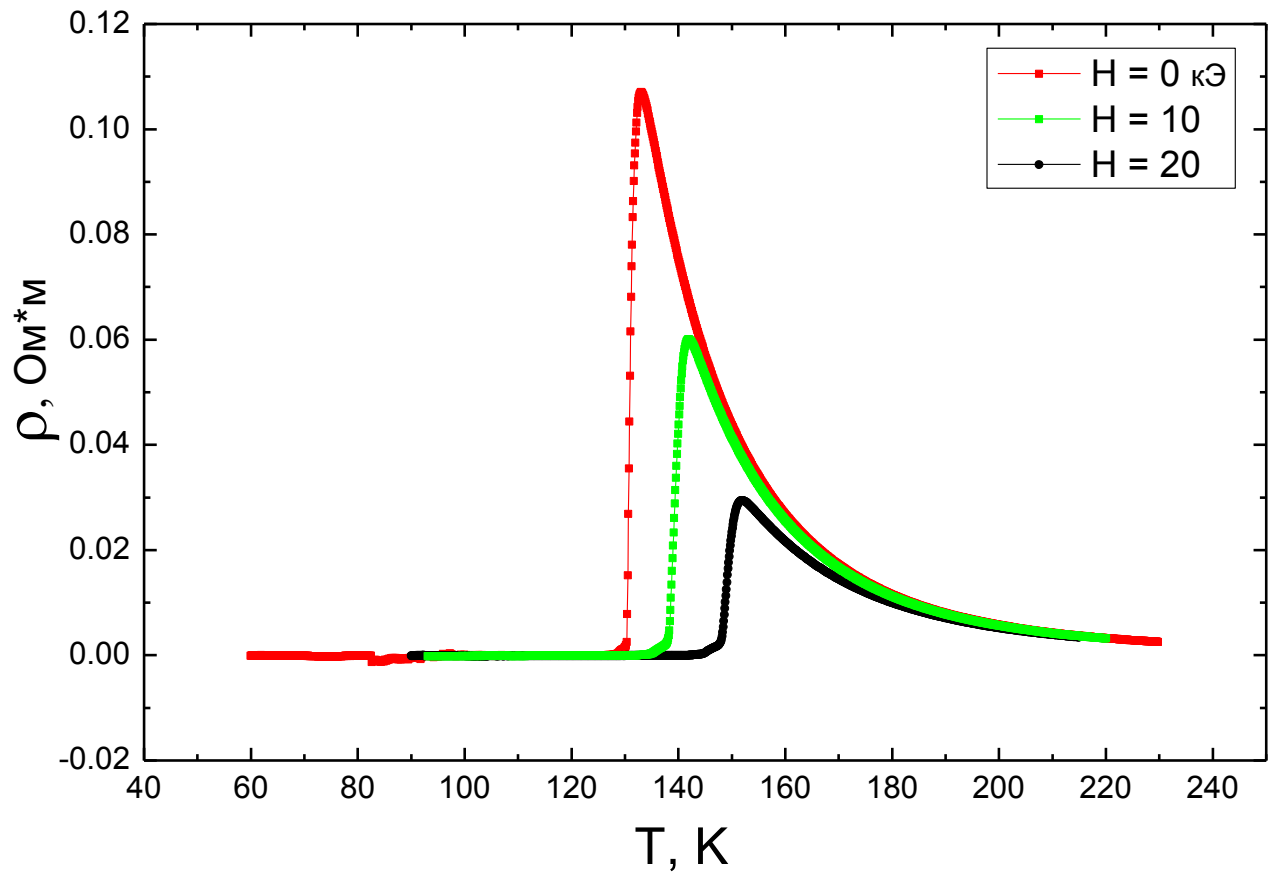


Рис. 3.9. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллического образца  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , охлаждённом на воздухе.

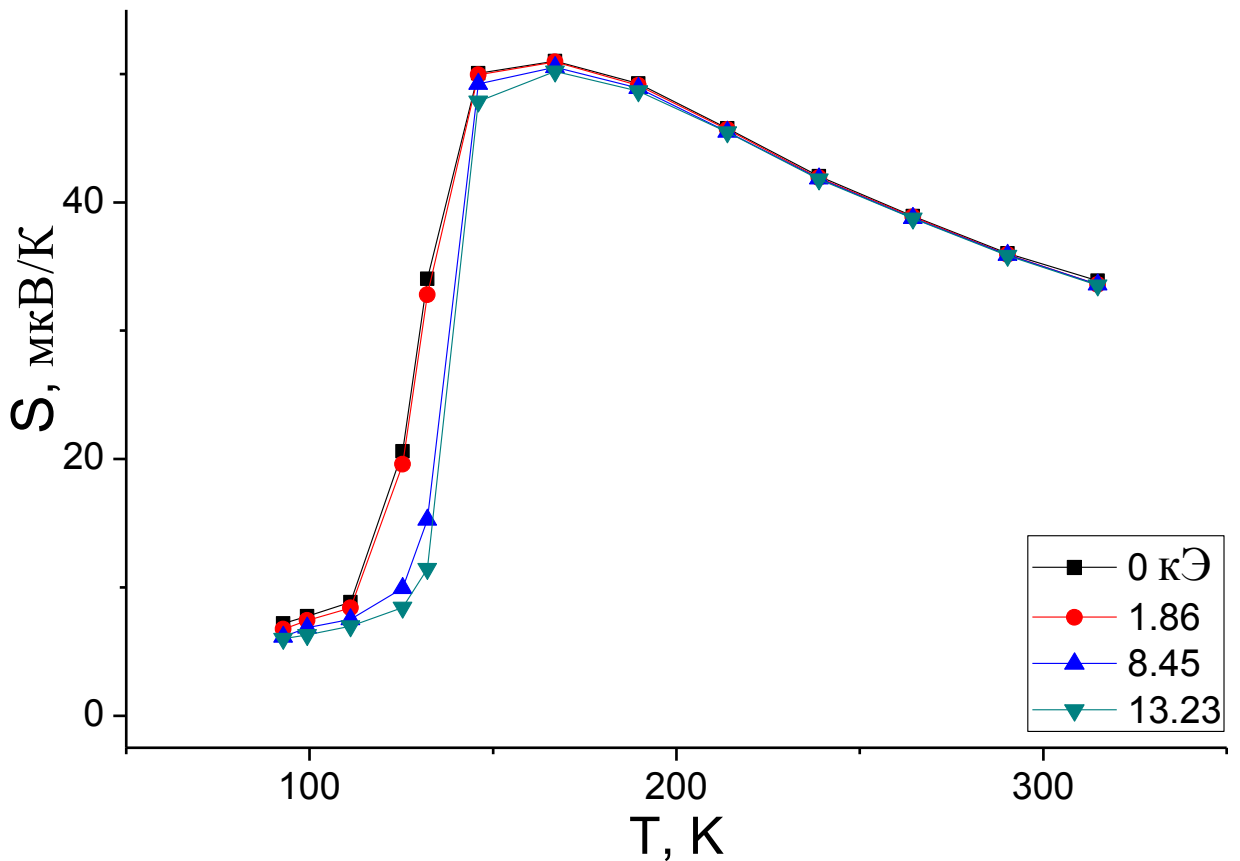


Рис. 3.10. Температурная зависимость термоэдс  $S(T)$  поликристаллического образца  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ .

Как видно из рисунков 3.7 и 3.10, в обоих образцах наблюдается резкий рост на графиках  $S(T)$  в районе температуры Кюри  $T_C = 126$  К, затем, после прохода максимума, наблюдается плавный спад. В интервале температур  $150 \leq T \leq 325$  К, содержащим  $T_{NCE} = 240$  К, абсолютное значение термоэдс снижается всего на  $\sim 30\%$ .



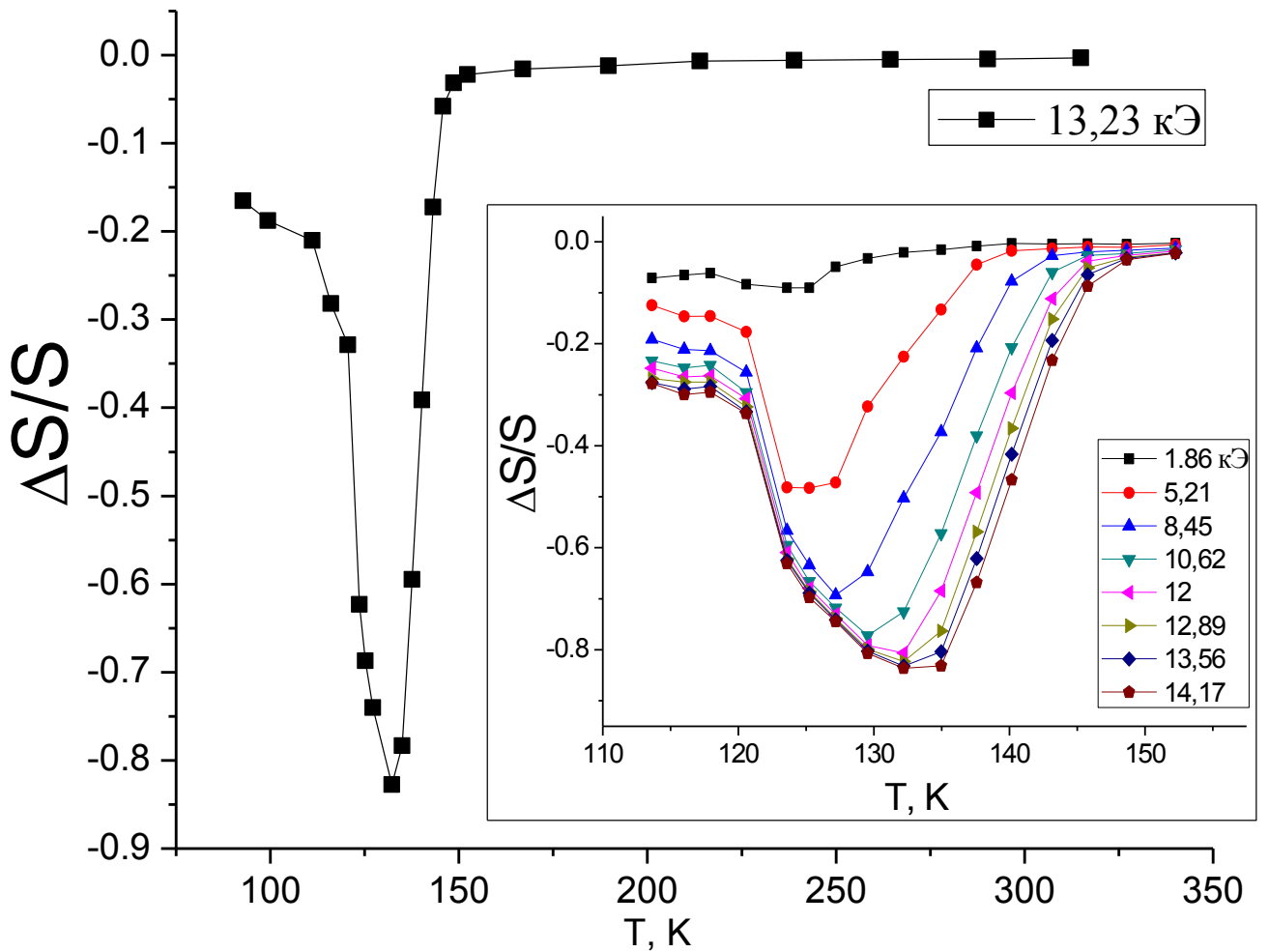


Рис. 3.11. Температурная зависимость магнитотермоэдс поликристаллического образца  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ .

Как видно из рисунков 3.8 и 3.11, на графиках  $\{\Delta S/S\}(T)$  можно заметить острый минимум вблизи  $T_C$ , в максимальном внешнем магнитном поле измерения 14.17 кЭ по модулю значение  $|\Delta S/S|$  приближается к 87% у монокристалла и 82% у поликристалла. Столь большое значение модуля магнитотермоэдс в районе температуры Кюри и её отрицательный знак указывает на то, что при термическом разрушении ферронов термоэдс падает почти до нуля. Внешнее магнитное поле, приложенное к образцу в районе  $T_C$ , позволяет сохранить ФМ порядок, что приводит к наблюдаемому смещению минимума на кривых

$\{\Delta S/S\}(T)$  в область высоких температур, что можно заметить на вставках к рис. 3.8 и 3.11.

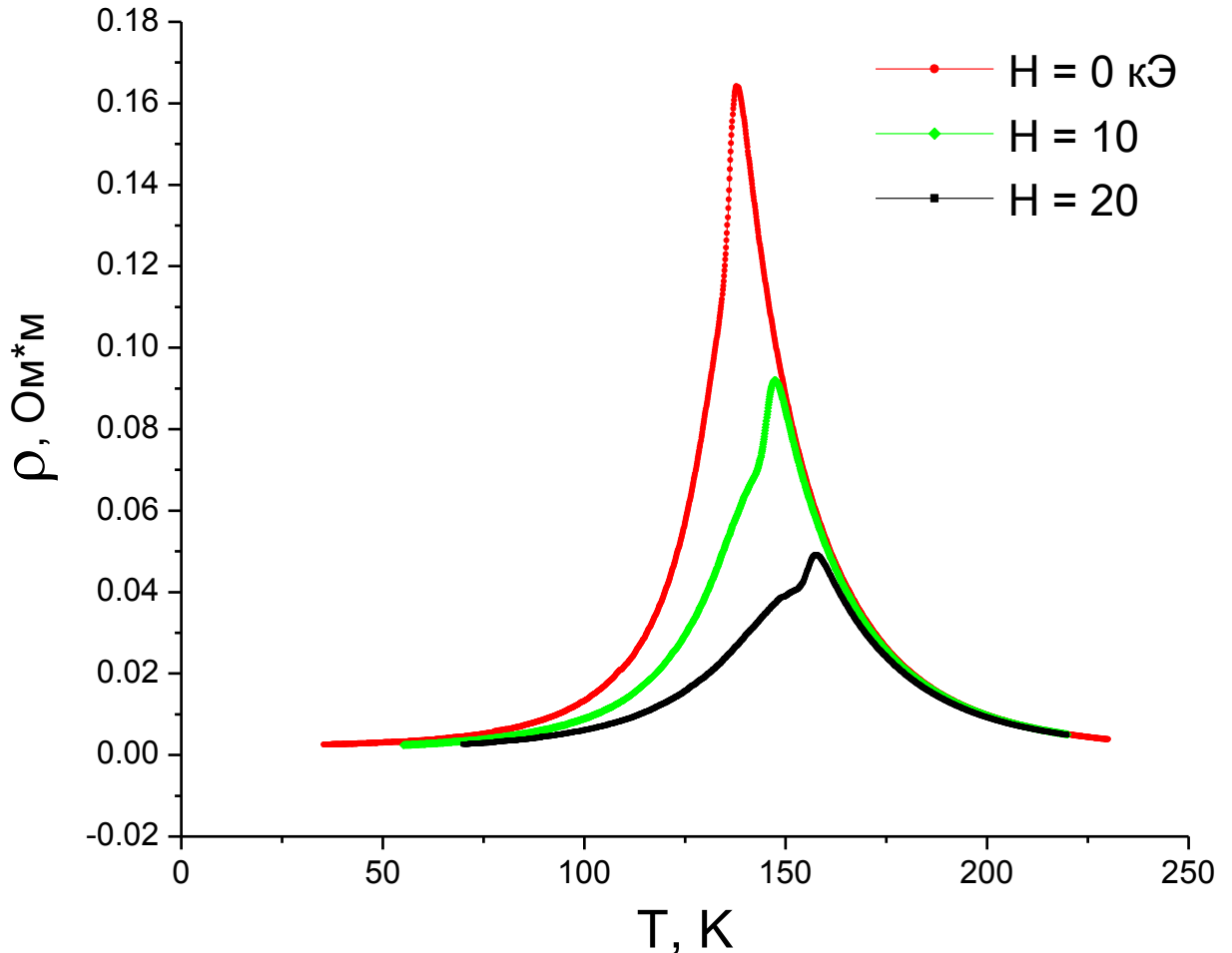


Рис. 3.12. Температурная зависимость удельного сопротивления поликристаллического образца  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ .

На графиках удельного электросопротивления (рис. 3.9 и 3.12) наблюдается схожая картина: максимум эффекта наблюдается в районе  $T_c$ , а именно при  $T = 133$  К для монокристаллического и  $T = 136$  К поликристаллического образцов. При этом приложение внешнего магнитного поля значительно уменьшает максимальную величину удельного электросопротивления и сдвигает максимум в область более высоких температур.

Из сказанного выше следует, что термоэдс в этих двух образцах вызвана, в основном, ферромагнитными кластерами ферронного типа. Как указывалось в литературном обзоре, внутри ферромагнитных кластеров постоянные кристаллических решеток уменьшены [107]. А это влечёт за собой изменение термоэдс от данных кластерах по сравнению с термоэдс оставшейся части образца, состоящей из антиферромагнитных А-типа нанокластеров, лишенных носителей заряда, и антиферромагнитных СЕ-типа нанокластеров.

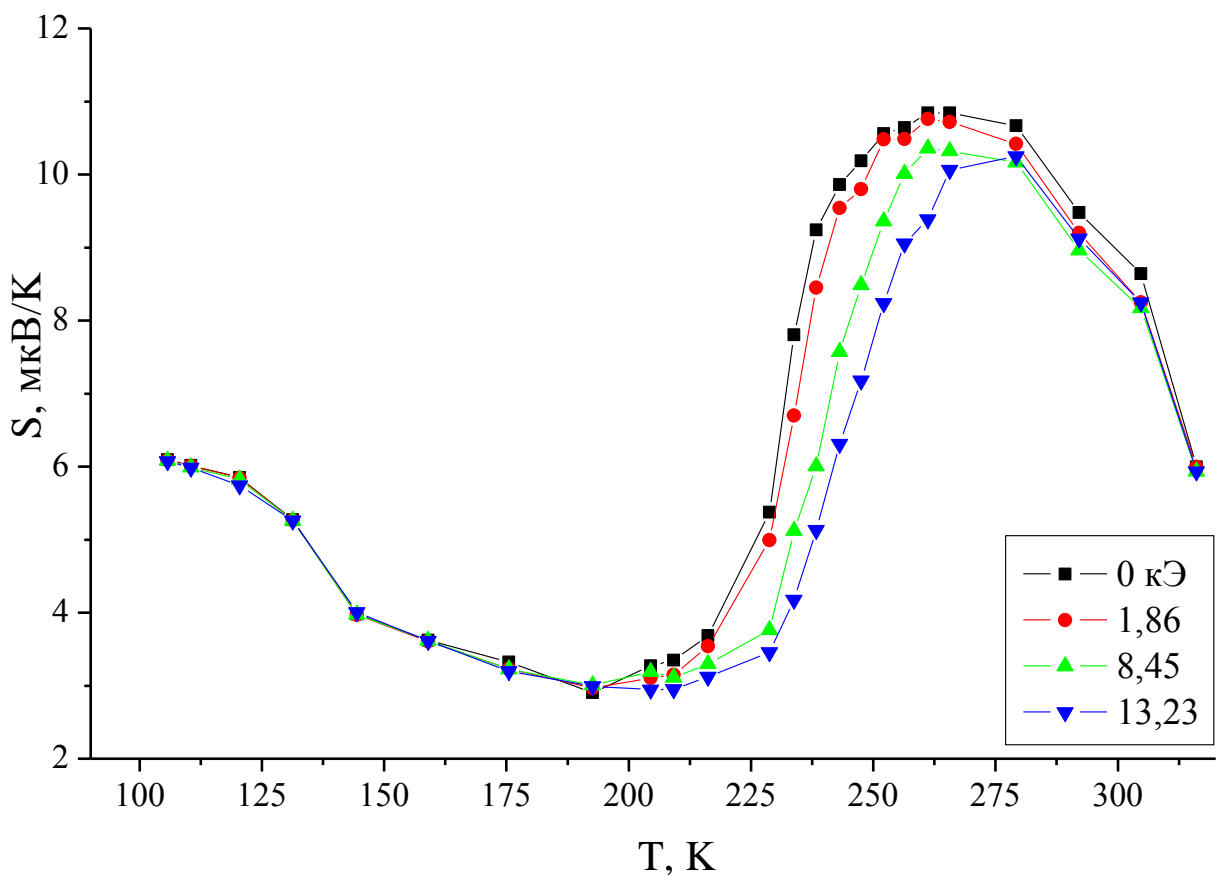


Рис. 3.13. Температурная зависимость термоэдс в монокристаллическом образце  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , охлаждённом в кислороде.

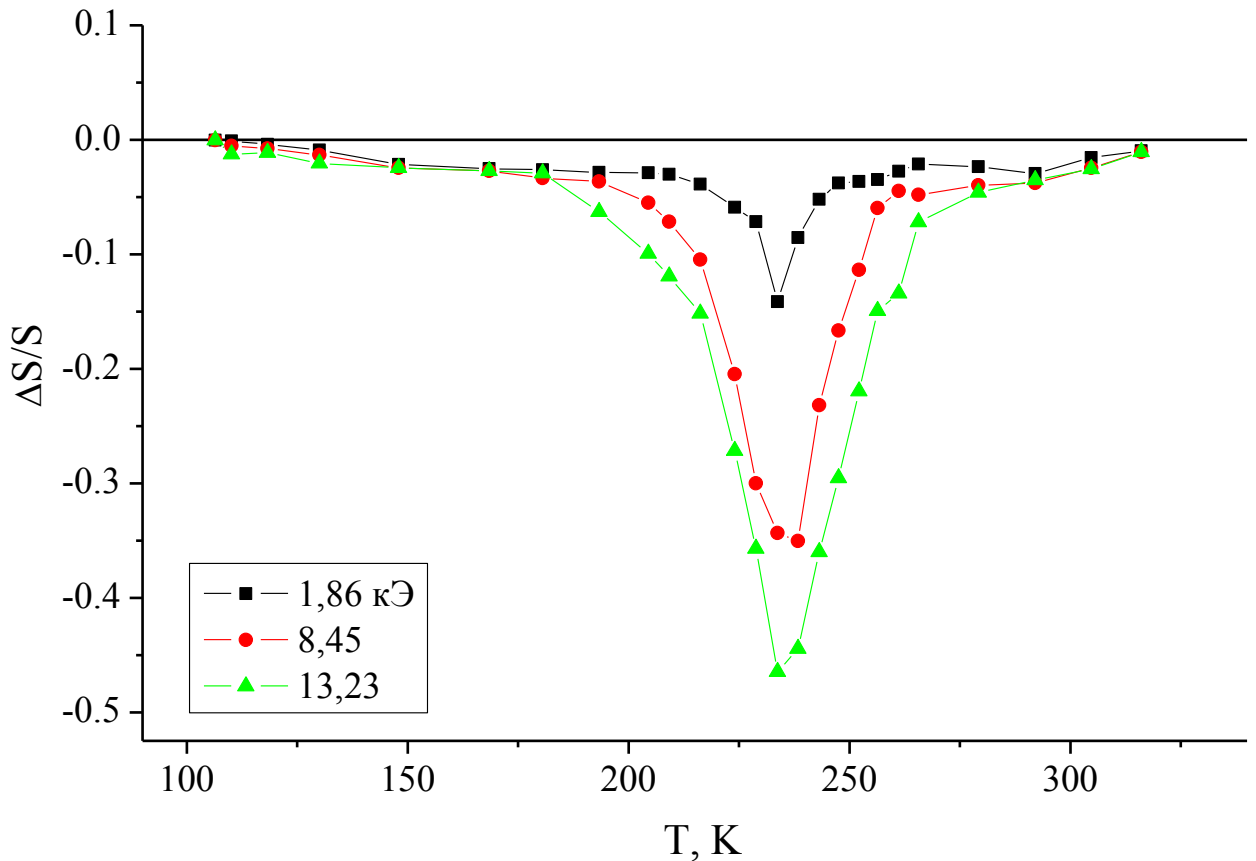


Рис. 3.14. Температурная зависимость магнитотермоэдс в монокристаллическом образце  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , охлаждённом в кислороде.

Температурная зависимость  $S$  и  $\Delta S/S$  в различных магнитных полях монокристаллического образца, охлажденного в атмосфере кислорода, показана на рис. 3.13 и 3.14. Она существенно отличается от показанной на рисунках 3.7-3.8 и 3.10-3.11. На рис. 3.13 отмечается обширный максимум на графиках  $S(T)$  вблизи парамагнитной температуры Кюри  $\Theta = 270$  К. Данный максимум проходит и температуру Нееля АФМ кластеров СЕ-типа  $T_{NCE} = 240$  К. В районе  $T_C$  наблюдается гораздо более слабый максимум  $S$ , величина которого составляет около 60% от величины  $S$  при 270 К. На графиках  $\{\Delta S/S\}(T)$  наблюдается резкий минимум при  $T_{NCE}$ , при этом величина  $|\Delta S/S|$  достигает гигантской величины 50% при  $H = 13.2$  кЭ. В этом образце резкое падение  $S$  связано с разрушением СЕ антиферромагнитного порядка, связанного с зарядово-орбитальным (СО)

упорядочением, при котором кислородные ионы смещаются. Деформированная кристаллическая решетка в таких нанокластерах вызывает изменение термоэдс.

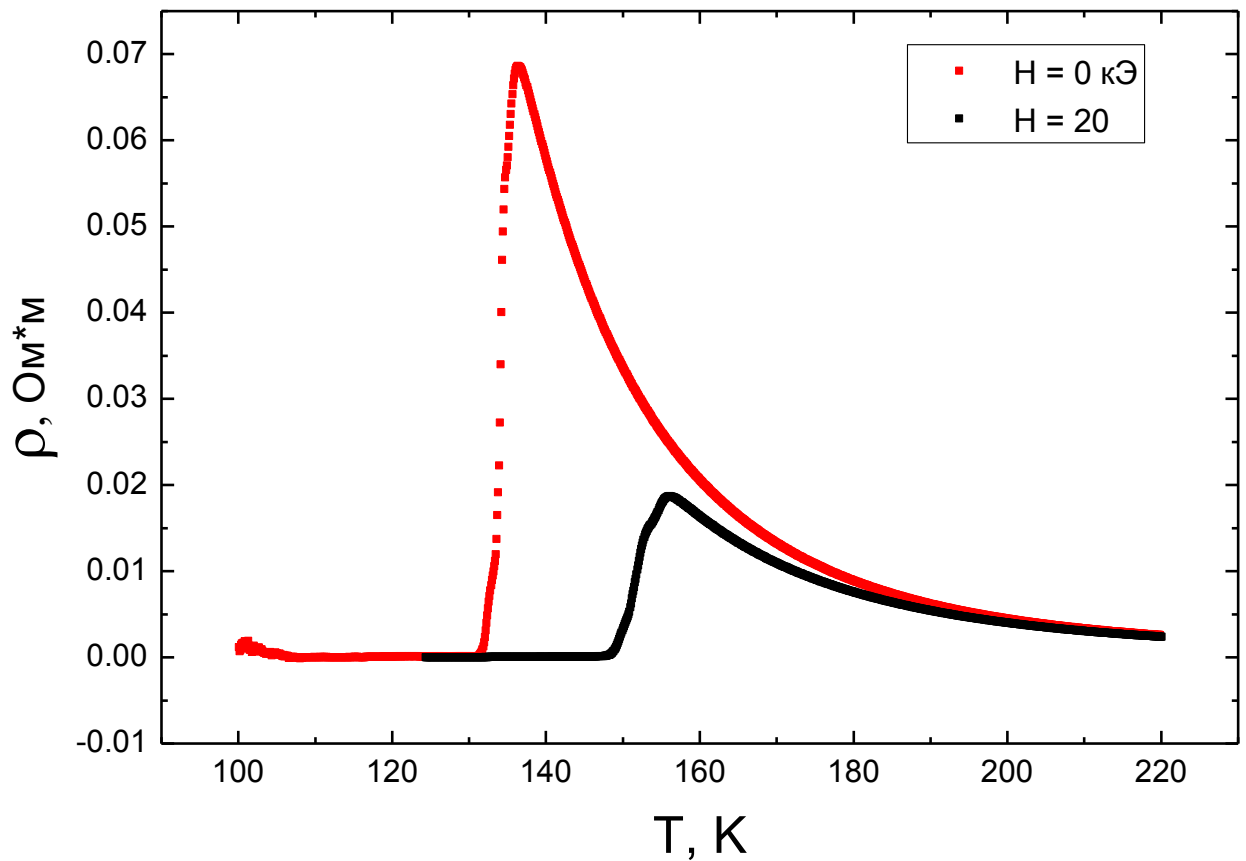


Рис. 3.15. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллического образца  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , охлаждённом в кислороде.

Следует заметить, что гигантский максимум удельного электросопротивления и колоссального отрицательного магнитосопротивления в этом образце наблюдаются в районе температуры Кюри, как видно из рис. 3.15 и 3.14, а не при  $T = T_{NCE}$ , в области которой имеет место максимум  $S$  и минимум  $\Delta S/S$ . Это указывает на то, что в формировании последних основную роль играют изменения кристаллической решетки в СО кластерах, а за максимум удельного электросопротивления и колоссального отрицательного магнитосопротивления ответственна, в основном, концентрация носителей заряда. В целом все три

графика удельного электросопротивления (рис. 3.9, 3.12 и 3.15) имеют схожий характер зависимости и согласуются с литературными значениями [111].

В монокристаллическом образце, охлажденном в кислороде, внешнее магнитное поле в районе  $T_{NCE}$  вызывает разрушение АФМ структуры внутри кластеров, что приводит к существенному уменьшению термоэдс образца целиком. Такое же действие магнитного поля на термоэдс поликристаллического и монокристаллического образца, охлажденного на воздухе: как показано в [22], внешнее магнитное поле увеличивает кинетическую энергию носителей заряда внутри ферронов и тем самым облегчает их переход в делокализованное состояние, то есть способствует разрушению ферронов. Гигантская величина термоэдс, описанная выше, означает, что нанокластеры ферронного типа или СО упорядоченные вносят определяющий вклад в суммарную термоэдс. Это означает, что в легированных магнитных полупроводниках величина термоэдс может быть значительно повышена по сравнению с чистыми за счет увеличения концентрации примеси. В этом случае один образец может заменить батарею из последовательно соединённых термоматериалов. Неоднородности в магнитной структуре МП могут существенно увеличить величину термоэдс, что важно для практического применения.

Сравнивая величину термоэдс в слаболегированных и сильнолегированных образцах видно, что при высоком легировании порядок величины много меньше. Это связано с присутствием АФМ кластеров SE-типа, занимающих значительную часть объёма и существенно уменьшающих количество ферронов. Также по данной причине максимум величины термоэдс расположен в области более высоких температур. Охлаждение в кислороде закрывает разорванные связи Mn-V-Mn (здесь V – кислородная вакансия) и приводит к увеличению числа СО кластеров за счёт уменьшения количества ферронов.

### 3.3. Изучение термоэдс, магнитотермоэдс, сопротивления и магнитосопротивления в составе $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$

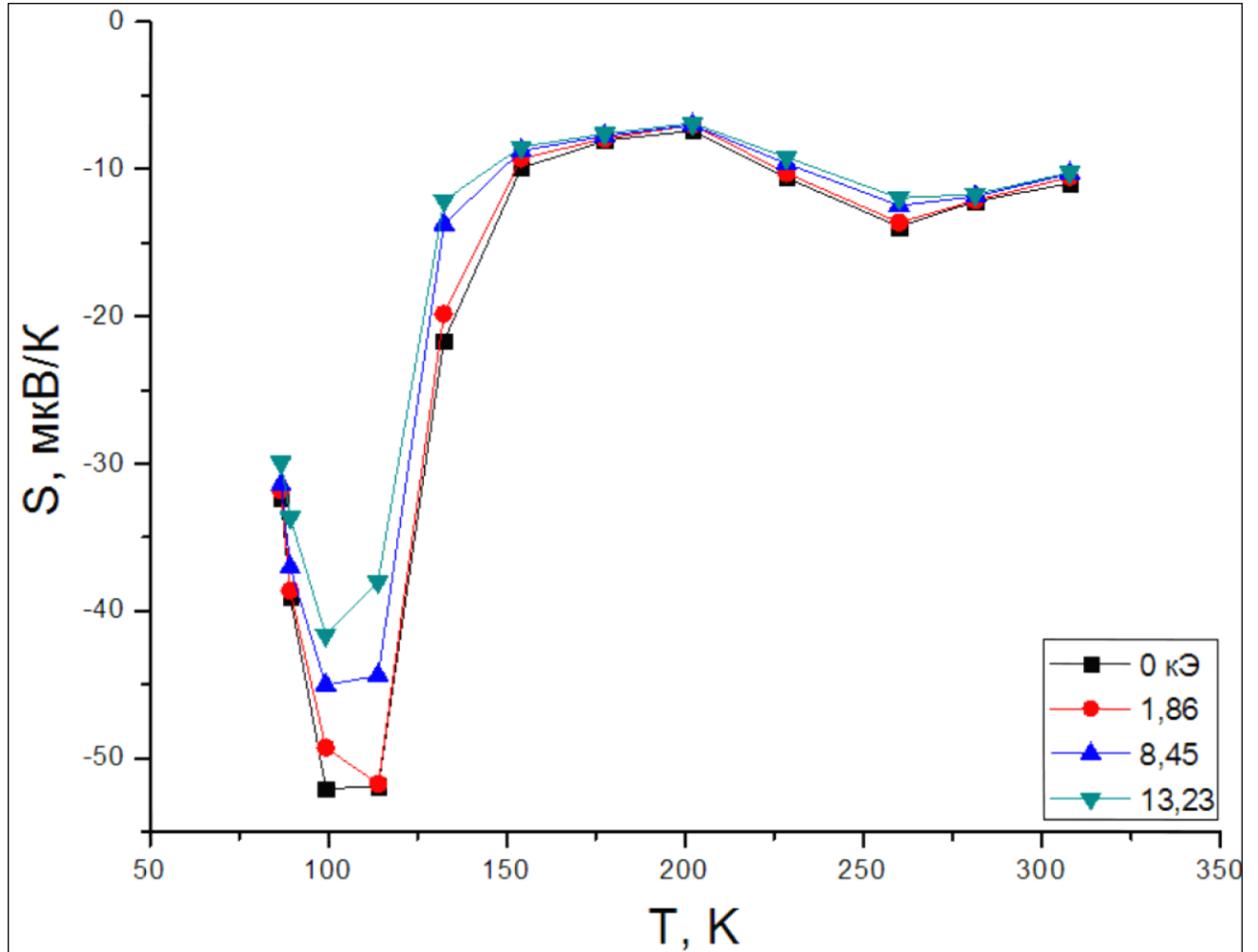


Рис. 3.16. Температурная зависимость термоэдс  $S$  в разных магнитных полях монокристаллического образца  $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ .

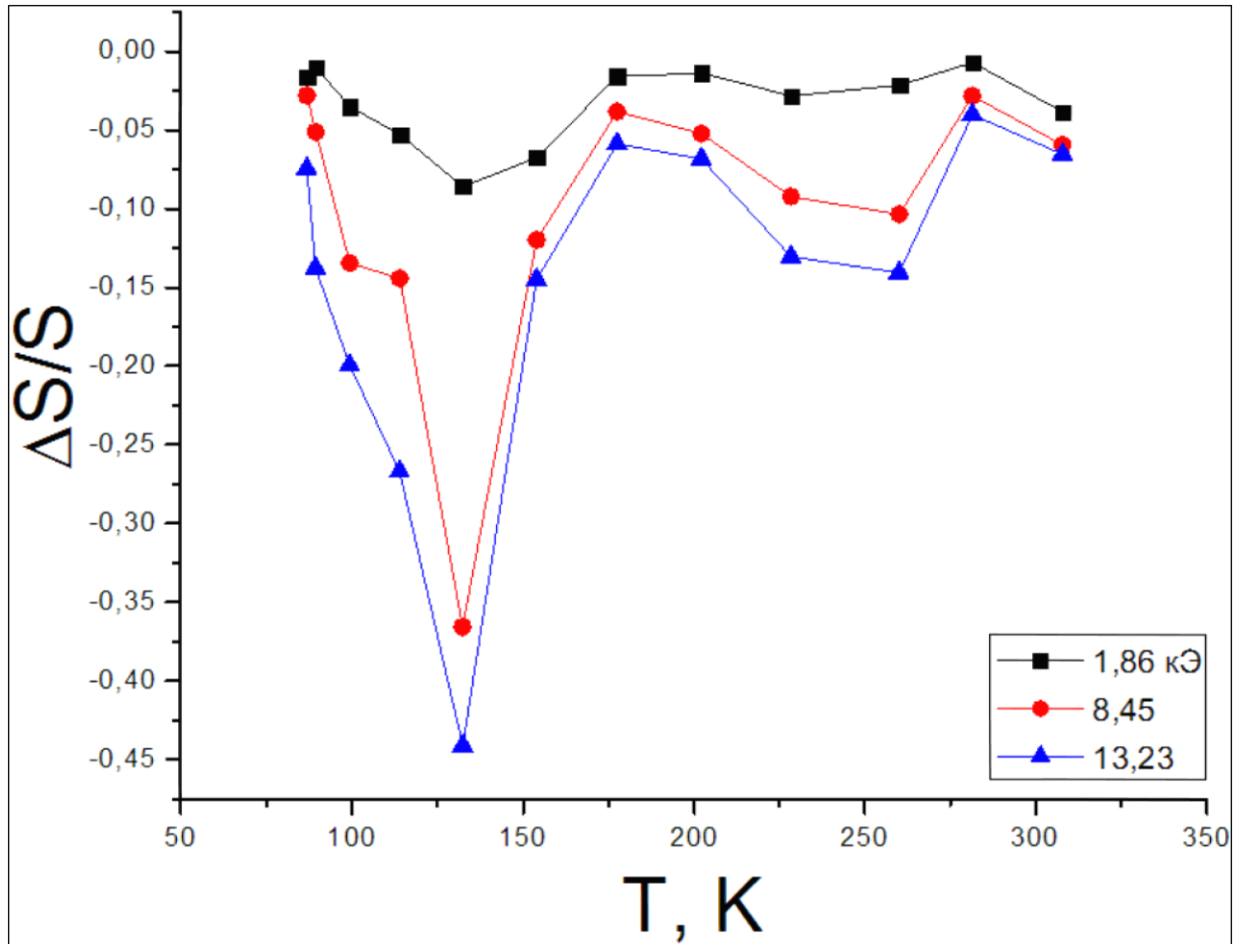


Рис. 3.17. Температурная зависимость магнитотермоэдс  $\Delta S/S$  в разных магнитных полях монокристаллического образца  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

На рисунках 3.16 и 3.17 показаны температурные зависимости термоэдс  $S$  и магнитотермоэдс  $\Delta S/S$  в некоторых магнитных полях монокристаллического образца. Знак минус у термоэдс свидетельствует о преобладании электронного типа проводимости. При этом на кривых  $S(T)$  виден острый минимум в температурном интервале  $100 \text{ K} \leq T \leq 133 \text{ K}$ , близком к  $T_{NCE}$ , где по модулю  $S$  приближается  $\sim 53 \text{ мкВ/К}$ . В области более высоких температур  $S$  по модулю снижается вплоть до  $7 \text{ мкВ/К}$  при  $200 \text{ K}$ . При приближении к  $T_C$  отмечен слабый рост модуля  $S$  до значения  $15 \text{ мкВ/К}$  при  $254 \text{ K}$ . На рис. 3.17 показана температурная зависимость магнитотермоэдс  $\Delta S/S$ . Видно, что под действием магнитного поля термоэдс уменьшается, то есть наблюдается отрицательная магнитотермоэдс. При этом на кривых  $\{\Delta S/S\}(T)$  наблюдается острый минимум при  $T =$



130 К, близкой к  $T_{NCE}$ , в котором отрицательная магнитотермоэдс достигает гигантской величины  $\sim 45\%$  в магнитном поле 13.23 кЭ. В районе температуры Кюри имеется и второй, более пологий и широкий минимум, величина которого достигает величины  $\sim 15\%$  в магнитном поле 13.23 кЭ.

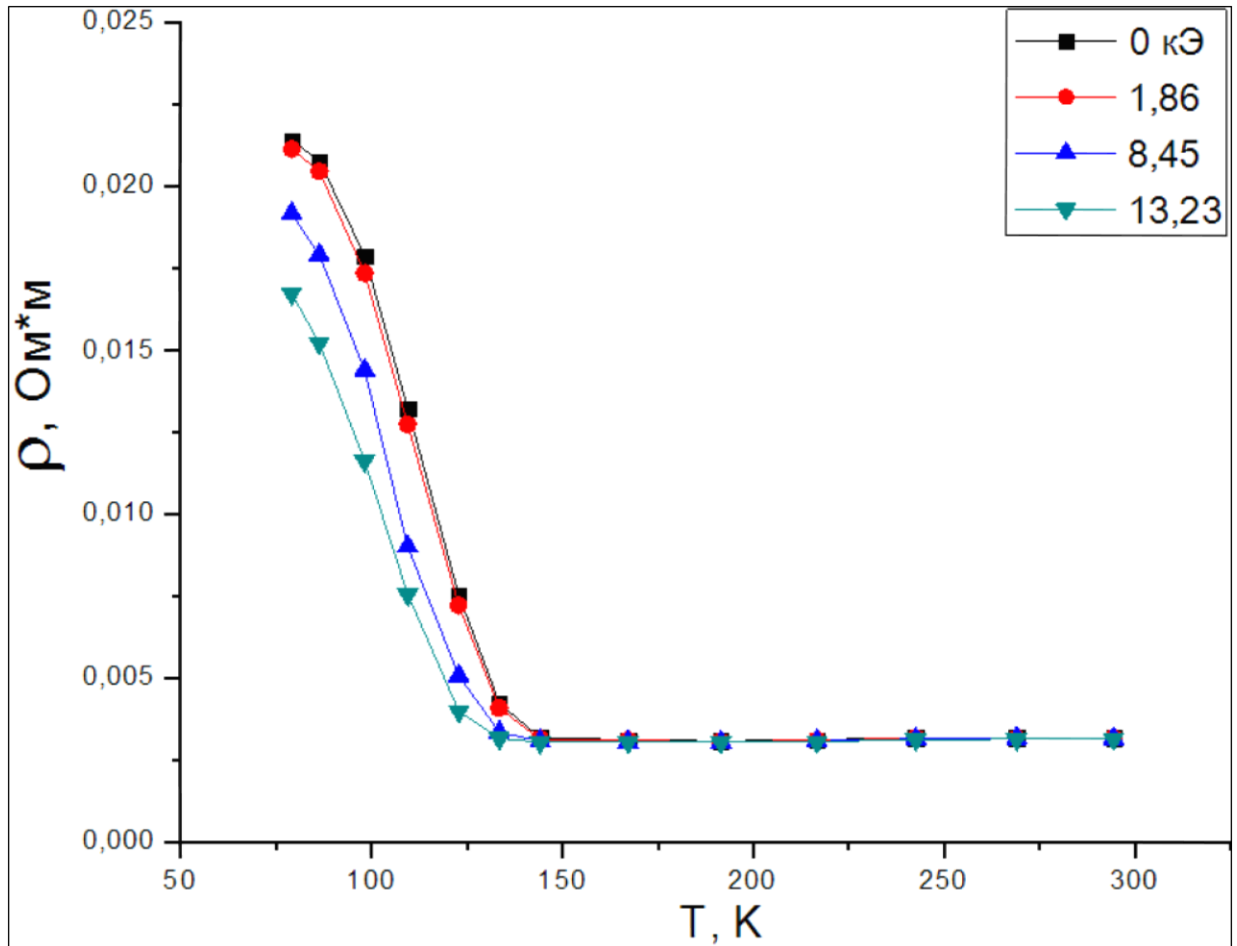


Рис. 3.18. Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  в разных магнитных полях монокристаллического образца  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

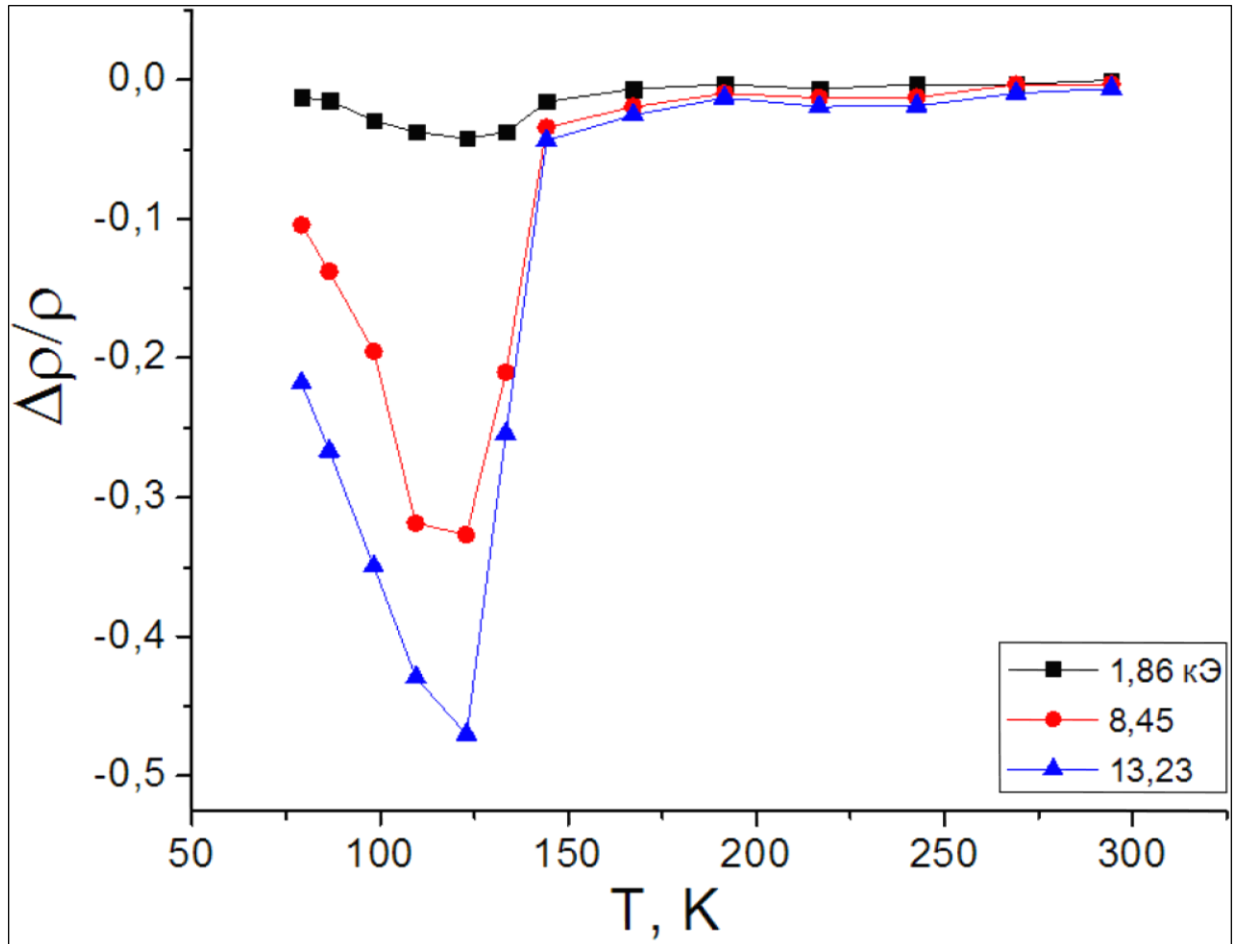


Рис. 3.19. Температурная зависимость магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  в разных магнитных полях монокристаллического образца  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

На рисунке 3.18 изображена зависимость удельного электросопротивления  $\rho(T)$  от температуры и на рисунке 3.19 – магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho\{T\}$ . Из сравнения рисунков 3.16 и 3.18, а также 3.17 и 3.19 видно, что поведение термоэдс и удельного электросопротивления, а также магнитотермоэдс и магнитосопротивления похожи в области низких температур, включающей область  $T_{NCE}$ . Наблюдается резкое возрастание  $\rho$  и абсолютной величины  $S$ , а также гигантские минимумы отрицательных  $\Delta\rho/\rho$  и  $\Delta S/S$  в районе  $T_{NCE}$ . Однако в области температуры Кюри ФМ фазы наблюдались 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 наблюдалось 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  $\sim 3 \times 10^{-3}$  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  $T_C$  указывает на то, что небольшая часть ФМ фазы состоит из изолированных ФМ кластеров ферронного типа.

Гигантское значение отрицательной магнитотермоэдс в области  $T_{NCE}$  и  $T_C$  указывает на практически полное исчезновение термоэдс при термическом разрушении SE-типа АФМ кластеров с СО упорядочением и ферронов. Как указывалось во введении, внутри ферронов постоянные решетки уменьшены [107], а в SE-типа АФМ кластерах 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 по сравнению с термоэдс оставшейся части образца, состоящей из АФМ А-типа нанокластеров, лишенных носителей заряда.

## ГЛАВА 4. Магнитокалорический эффект и магнитные свойства манганитов

### 4.1. Магнитометрические измерения и изучение магнитокалорического эффекта в $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$

На рисунках 4.1 – 4.6 представлены результаты изучения магнитных характеристик образца  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  на SQUID-магнетометре в интервале температур 5 - 300 К и магнитных полей 0.1 - 50 кЭ.

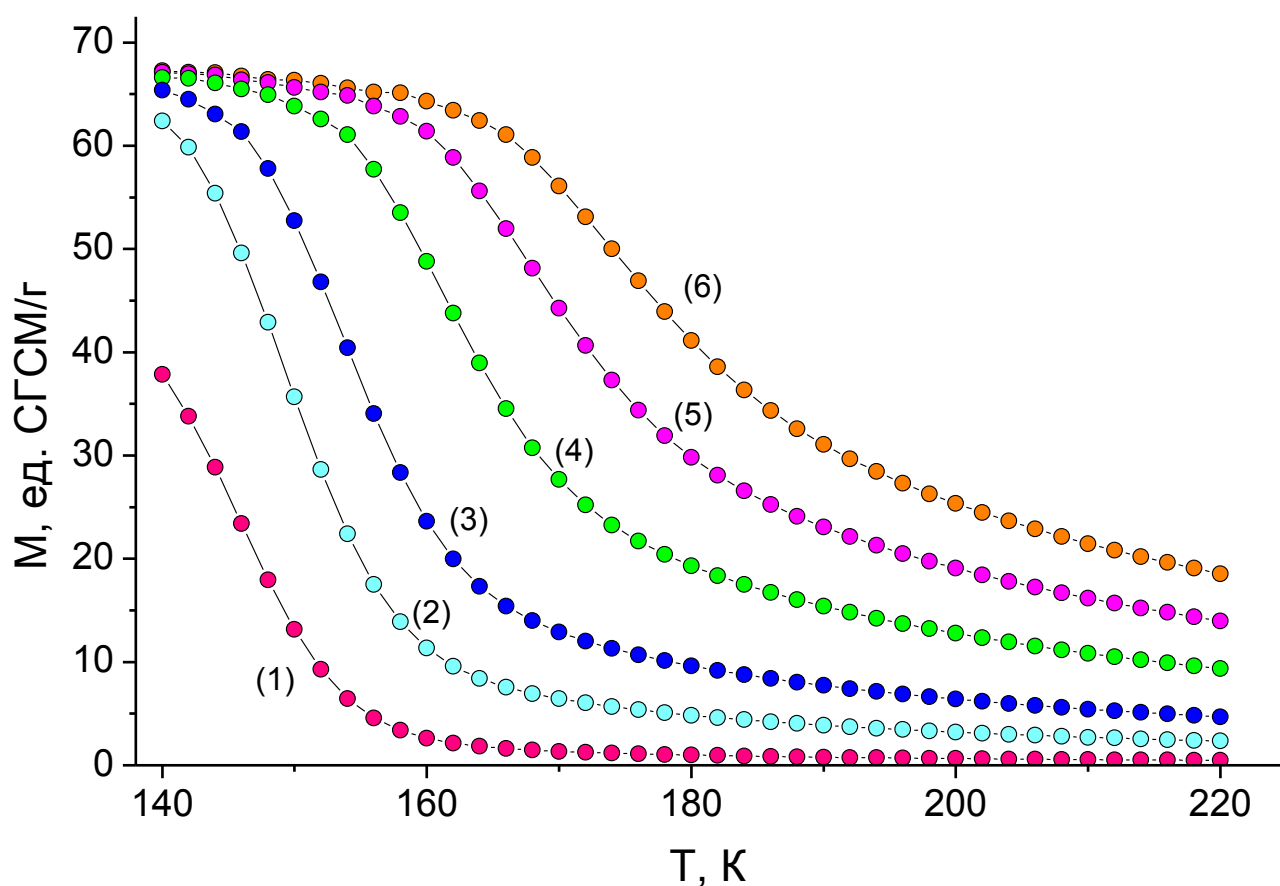


Рис. 4.1. Кривые намагниченности монокристаллического образца  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  в различных внешних магнитных полях: (1) – 1 кЭ, (2) – 5 кЭ, (3) – 10, (4) – 20, (5) – 30 и (6) – 40 кЭ.

Как видно из рисунка 4.1, у исследуемого образца происходит пологий спад намагниченности с ростом температуры, что нехарактерно для ферромагнетиков. При этом в разных магнитных полях падение намагниченности происходит при разных температурах. Это говорит о неоднородности магнитной структуры.

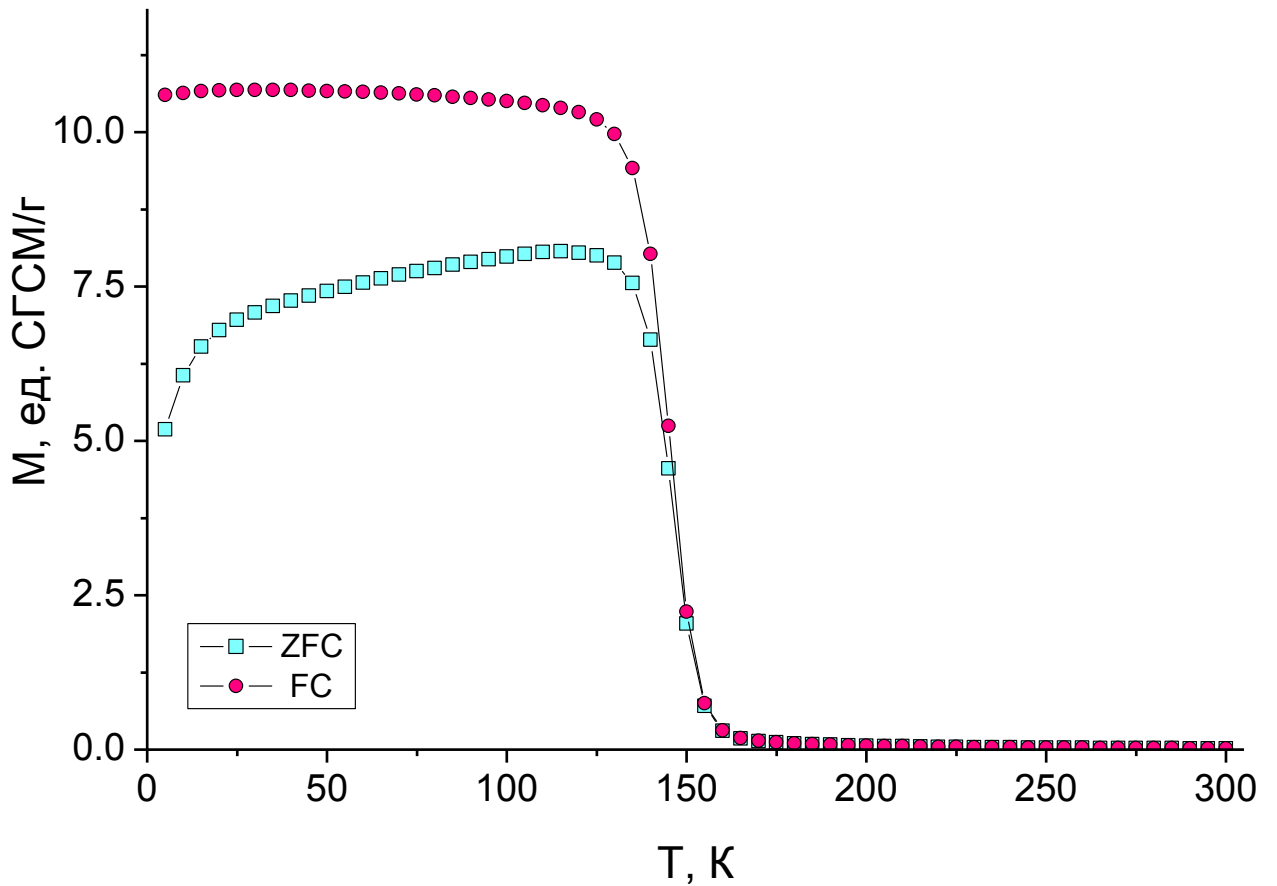


Рис. 4.2. Кривые намагниченности FC и ZFC в поле 0.1 кЭ

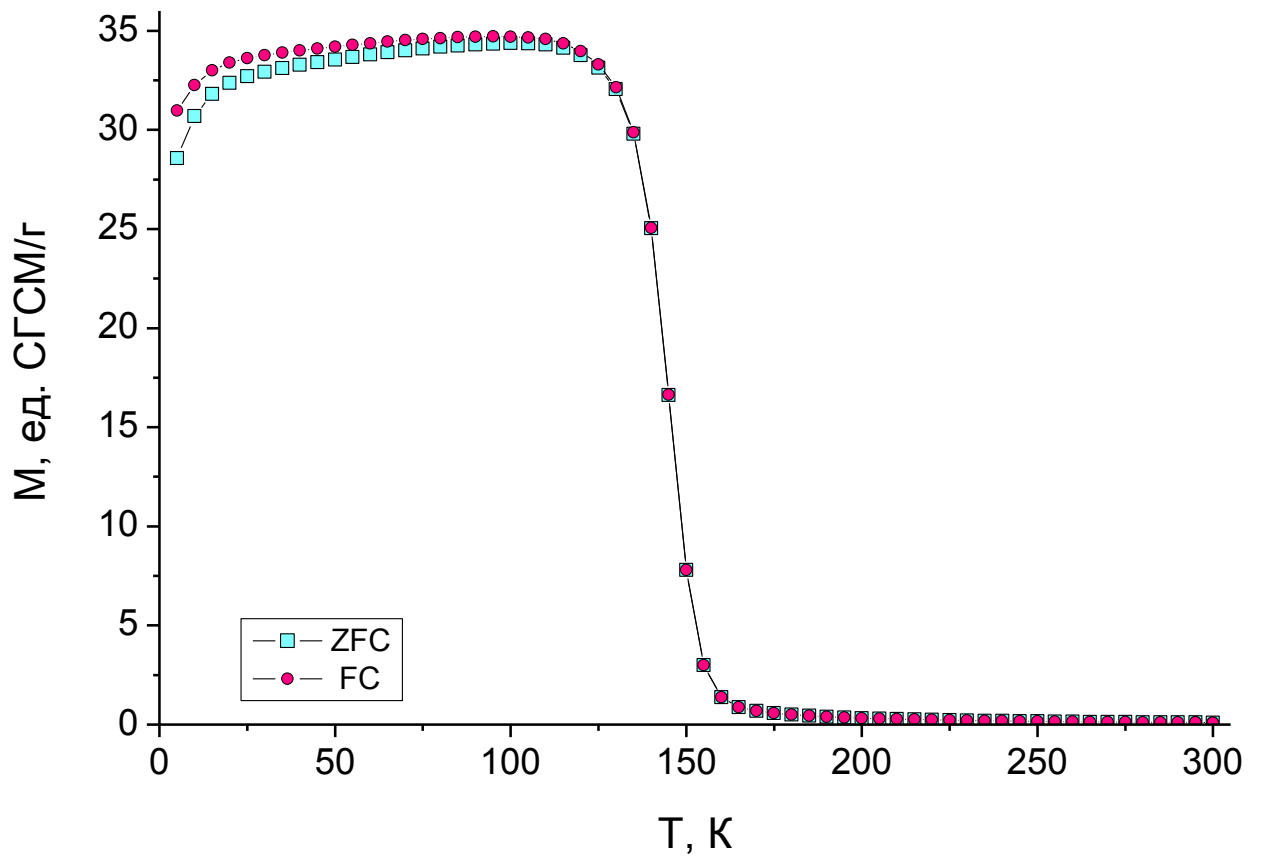


Рис. 4.3. Кривые намагниченности FC и ZFC в поле 0.5 кЭ

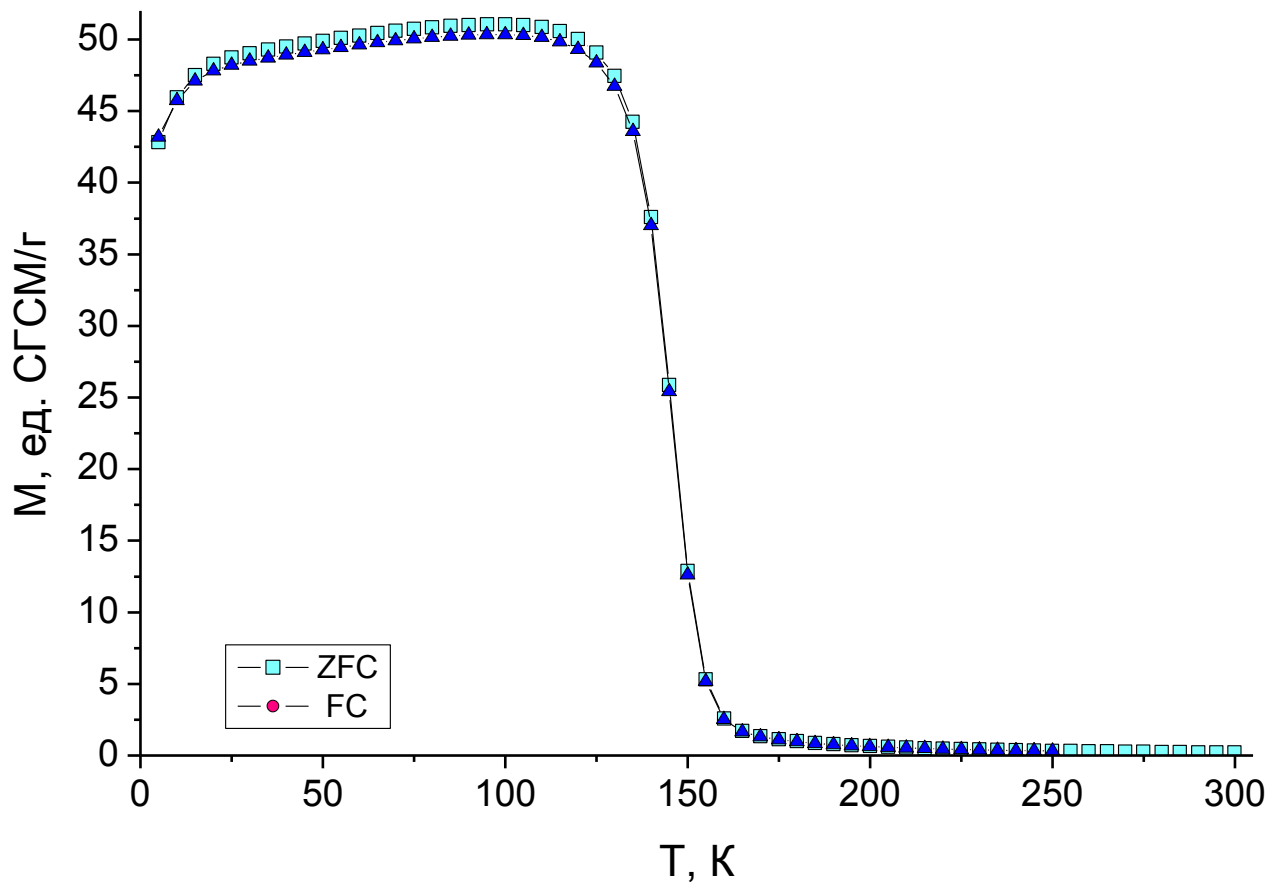


Рис. 4.4. Кривые намагниченности FC и ZFC в поле 1 кЭ

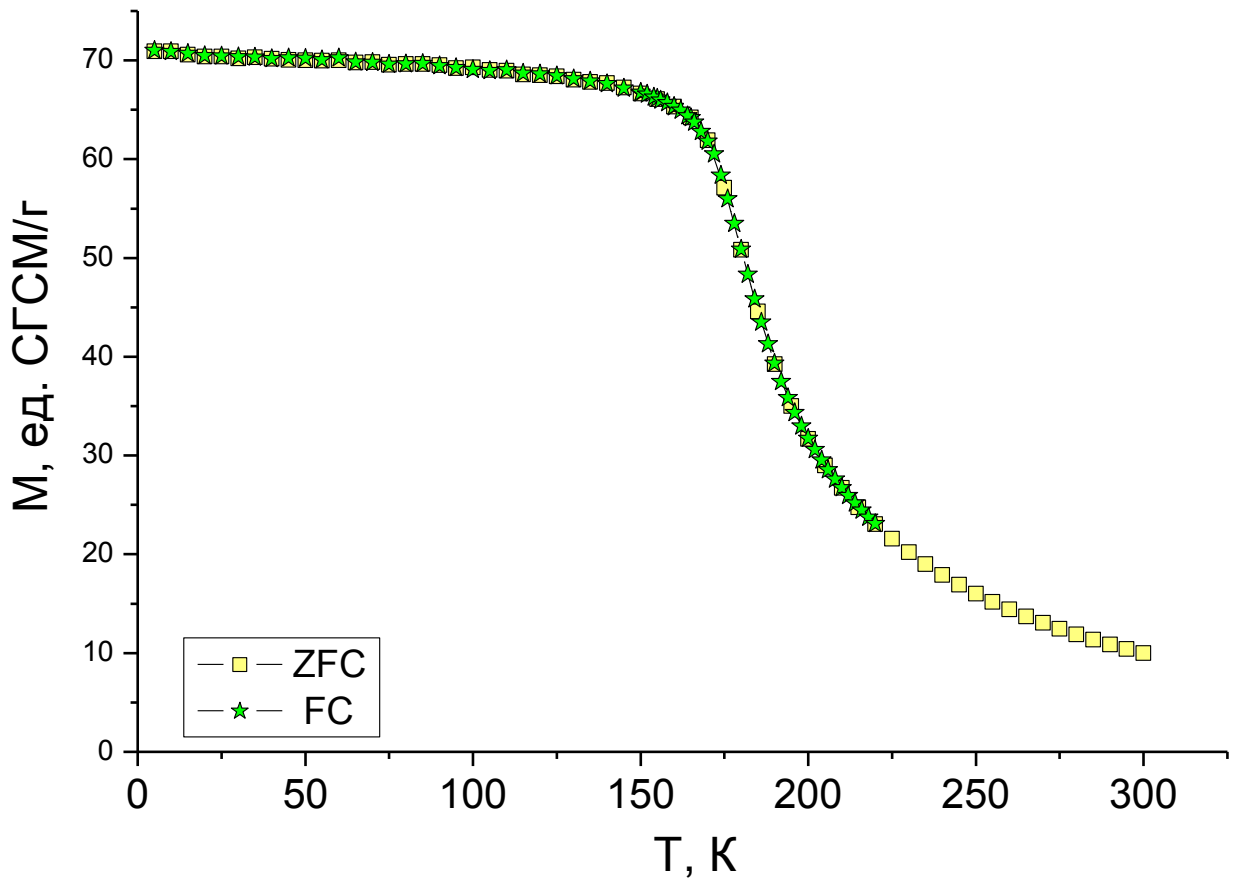


Рис. 4.5. Кривые намагниченности FC и ZFC в поле 50 кЭ

Как видно из рисунка 4.2, кривые намагниченности, снятые при охлаждении образца в слабом (0.5 кЭ) внешнем магнитном поле (FC) и без поля (ZFC), расходятся в области низких температур. При этом из рисунков 4.3 – 4.5 видно, что кривые намагниченности для различных режимов охлаждения (FC и ZFC) у исследуемого образца с ростом величины внешнего магнитного поля становятся практически неразличимыми. Это свидетельствует о том, что в слабых полях (до 1 кЭ) исследуемое вещество не является однородным ферромагнетиком.



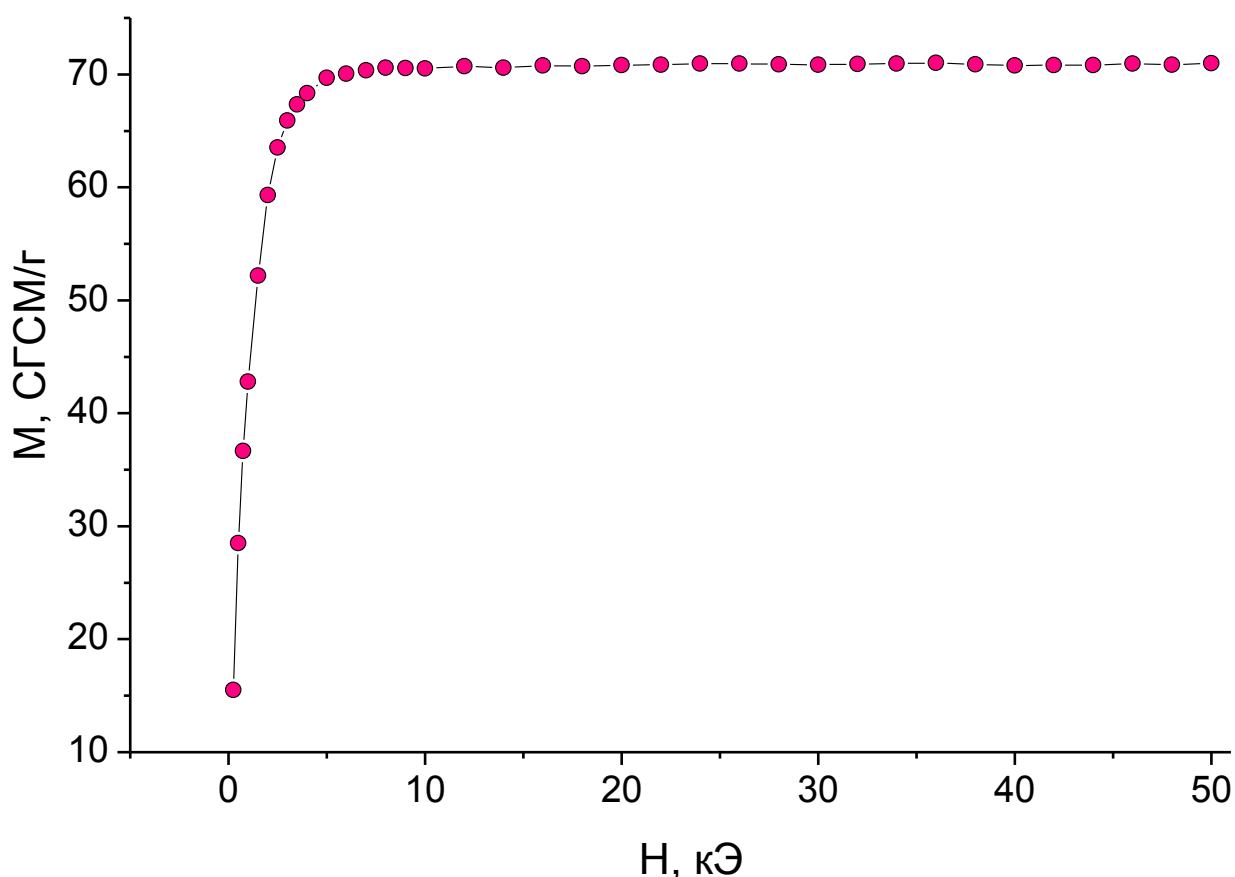


Рис. 4.6. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля при температуре  $T = 5$  К

Линейная часть намагниченности на рисунке 4.6 даёт основание полагать, что в поле выше 10 кЭ образец находится в насыщенном ферромагнитном состоянии. Это подтверждается рисунком 4.5 – в поле 50 кЭ кривые FC и ZFC полностью сливаются.

Из рисунка 4.6 видно, что экстраполированное значение намагниченности равно  $\sigma = 70.60$  СГСМ/г, что соответствует магнитному моменту  $M_{J(\text{эксп})} = 3.18$   $\mu_B$ . Данное значение близко к рассчитанному магнитному моменту данного соединения при ферромагнитном упорядочении трёх- и четырёхвалентных ионов марганца ( $M_{J(\text{теор})} = 3.67$   $\mu_B$ ).

По аналогии с хорошо изученной [31-34] серией манганитов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  можно предположить, что исследуемый образец состоит из кластеров как ферромагнитного типа, так и А-типа антиферромагнитного. Наличие SE-

типа антиферромагнитных кластеров, упомянутых в процитированных выше работах, вряд ли возможно, так как отсутствуют скачки на изотерме намагниченности (рисунок 4.6), характерные для SE-типа антиферромагнитного порядка.

Магнитокалорический эффект, рассчитанный из данных по намагниченности по формулам 1.5-1.6, в поле 13.23 кЭ оказался равен  $\Delta T_{th} = 8.2$  К в точке максимума  $T_{max}(th) = 148.6$ К.

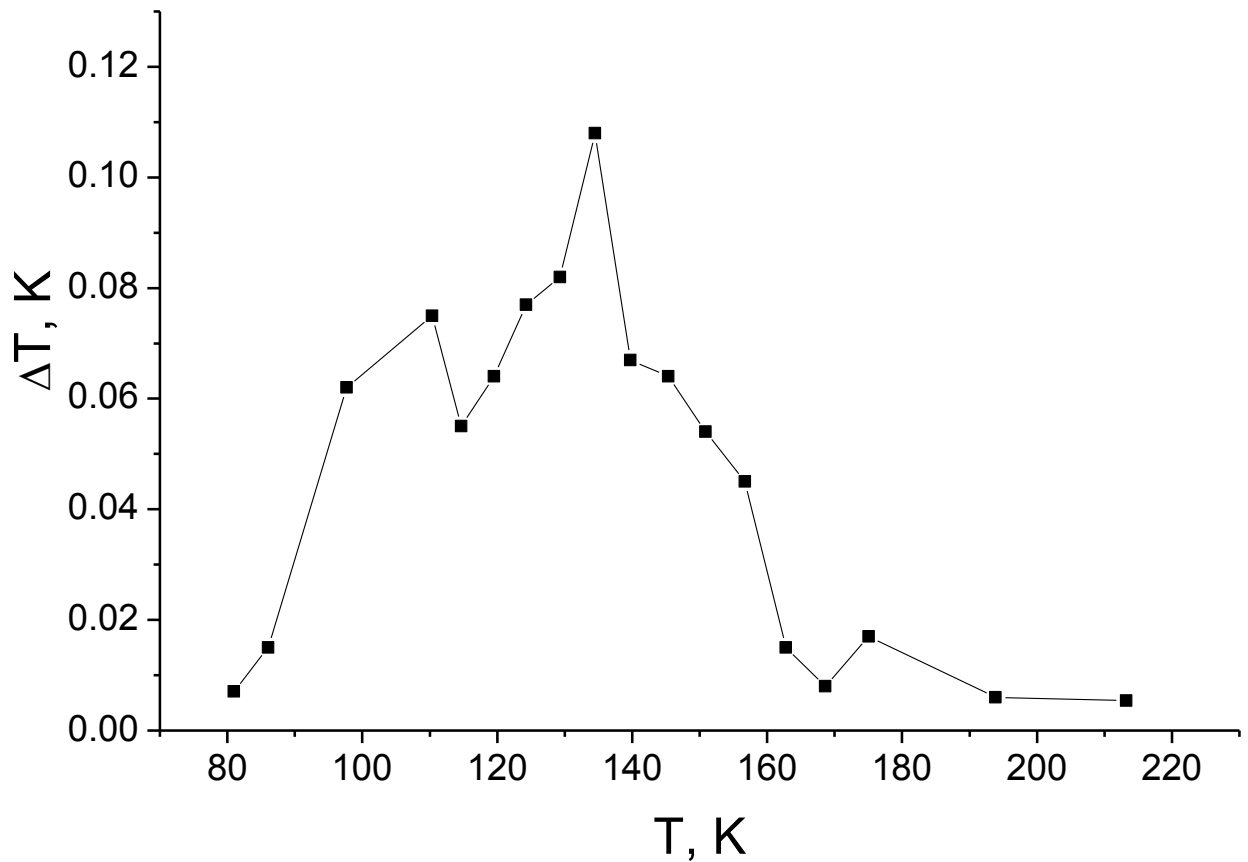


Рис. 4.7. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта для образца  $(Nd_{0.5}Sm_{0.5})_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  во внешнем магнитном поле 13.23 кЭ.

Данные прямых измерений магнитокалорического эффекта приведены на рисунке 4.7. Как видно из рисунка, максимальное значение эффекта  $\Delta T_{ex} = 0.11$  К на порядок меньше вычисленного из намагниченности, при этом экспериментальный максимум  $T_{max}(ex) = 134.5$  К оказался на 14 К ниже теоретического.

## 4.2. Магнитометрические измерения и изучение магнитокалорического эффекта в $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

На рисунках 4.8 – 4.11 представлены результаты изучения магнитных характеристик образца  $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  на SQUID-магнетометре в интервале температур 5 - 200 К и магнитных полей 0.1 - 50 кЭ.

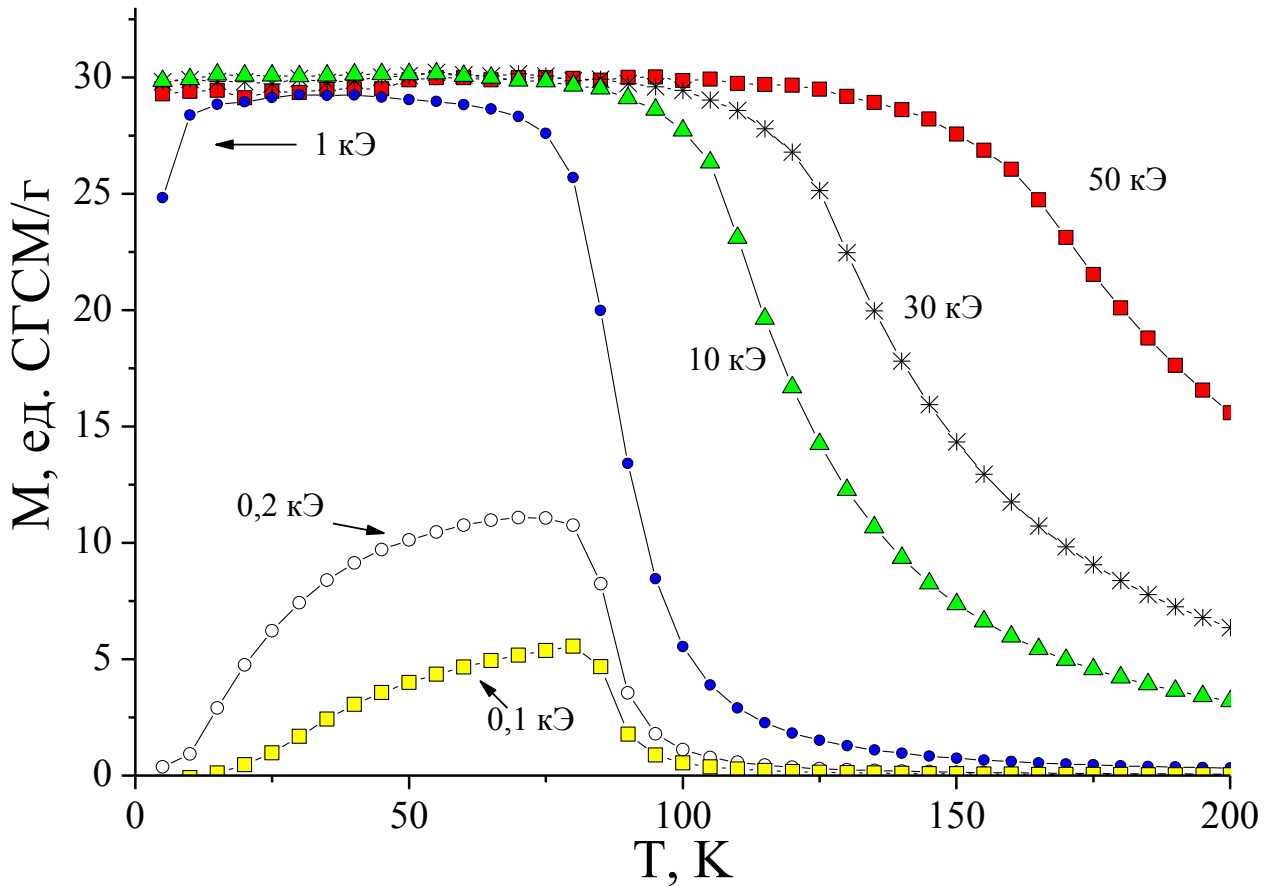


Рис. 4.8. Кривые намагниченности монокристаллического образца  $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  в различных внешних магнитных полях: 0.1, 0.2, 1, 10, 30 и 50 кЭ.

Как видно из рисунка 4.8, у исследуемого образца происходит пологий спад намагниченности с ростом температуры, что нехарактерно для ферромагнетиков. При этом в разных магнитных полях падение намагниченности происходит при разных температурах. Это говорит о неоднородности магнитной структуры.

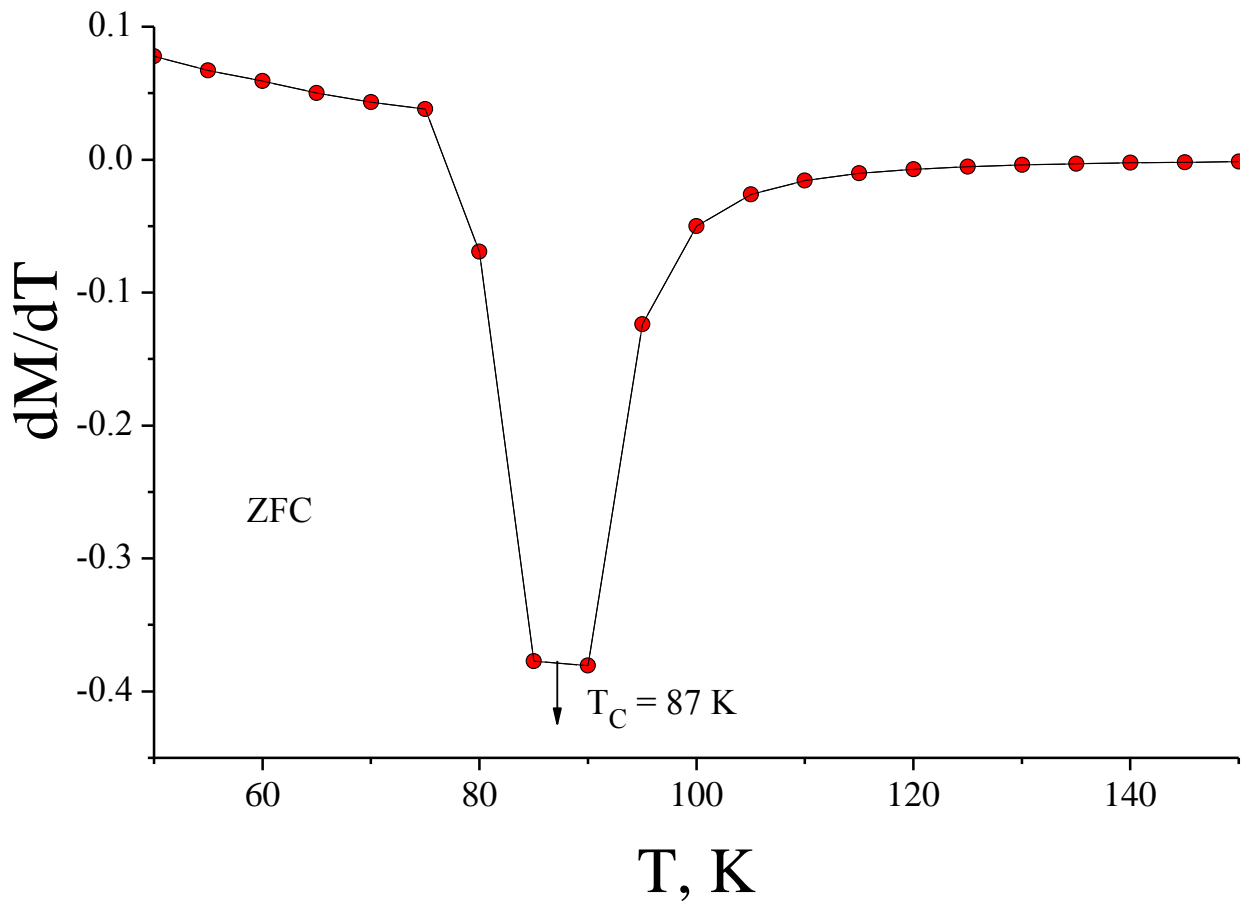


Рис. 4.9. Производная кривой намагниченности ZFC в слабом поле 0.1 кЭ.

На рисунке 4.9 представлена производная по температуре от кривой намагниченности ZFC в слабом магнитном поле 0.1 кЭ, исходя из которой, по максимуму производной, определена температура Кюри образца  $T_C = 87$  К.

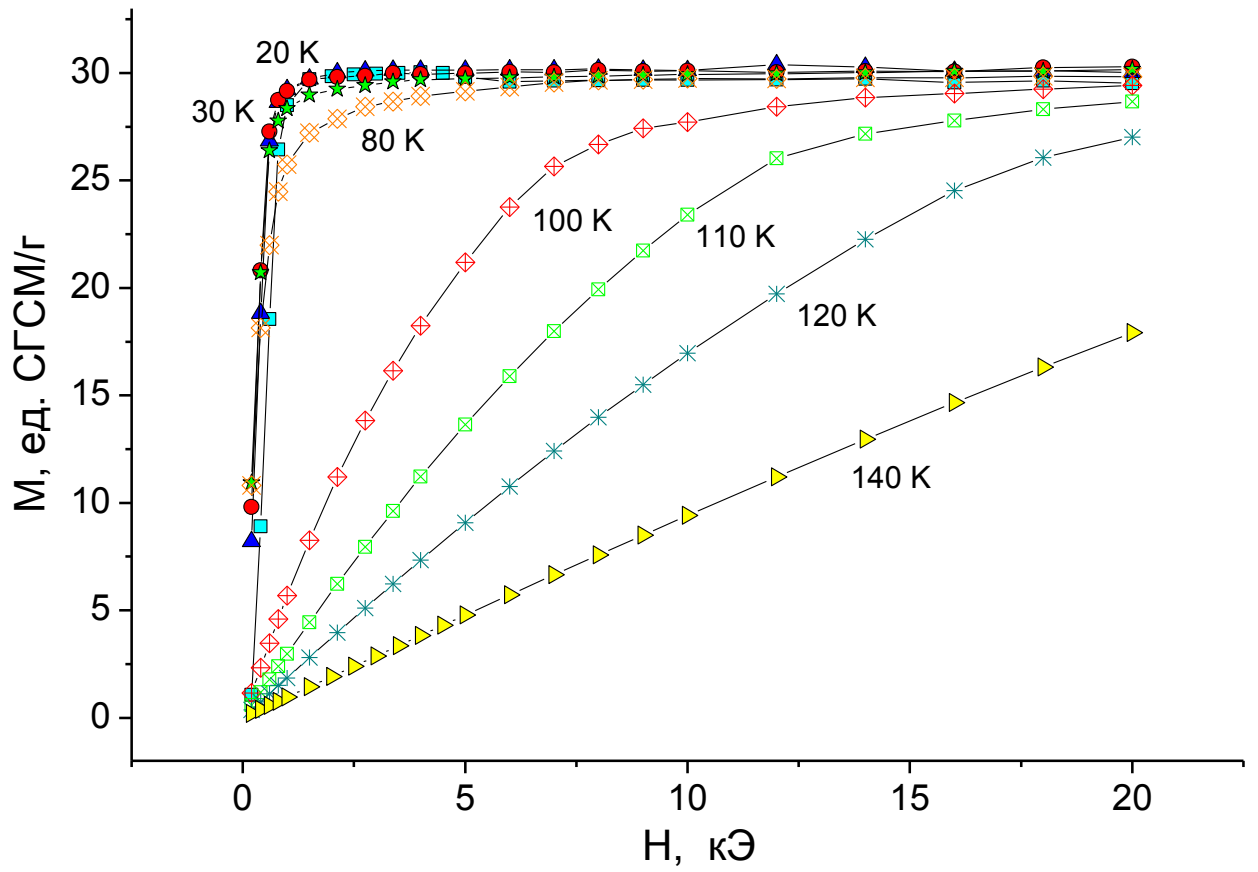


Рис. 4.10. Зависимость намагниченности от величины внешнего магнитного поля при различных температурах  $T = 20-140$  К

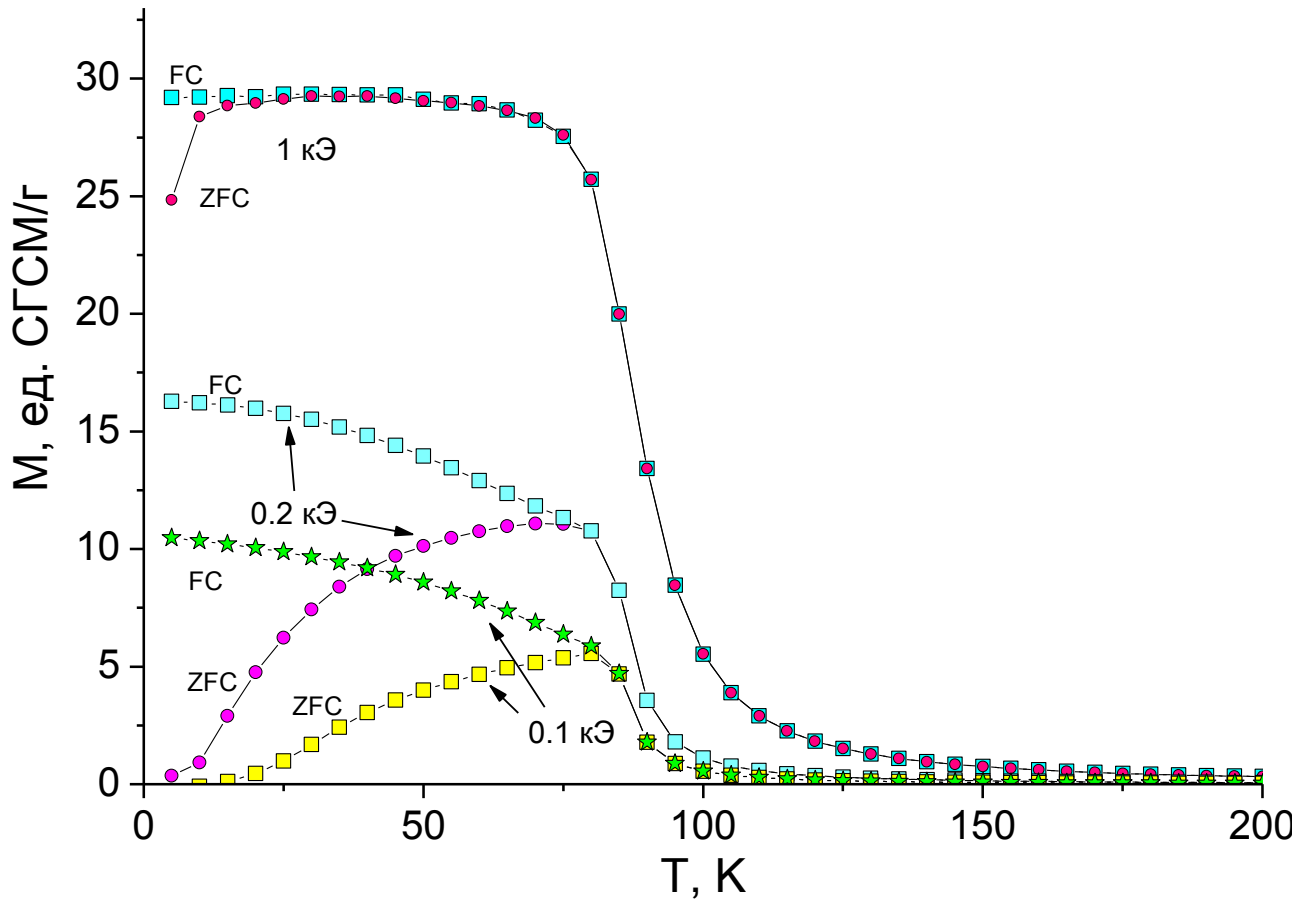


Рис. 4.11. Кривые намагниченности FC и ZFC в полях 0.1, 0.2 и 1 кЭ

Как видно из рисунка 4.11, кривые намагниченности, снятые при охлаждении образца в слабых (0.1-0.2 кЭ) внешних магнитных полях (FC) и без поля (ZFC), расходятся в области низких температур. При этом уже в поле 1 кЭ кривые для различных режимов охлаждения (FC и ZFC) становятся практически неразличимыми, кроме самых низких температур. Это свидетельствует о том, что в слабых полях (до 1 кЭ) исследуемое вещество не является однородным ферромагнетиком.

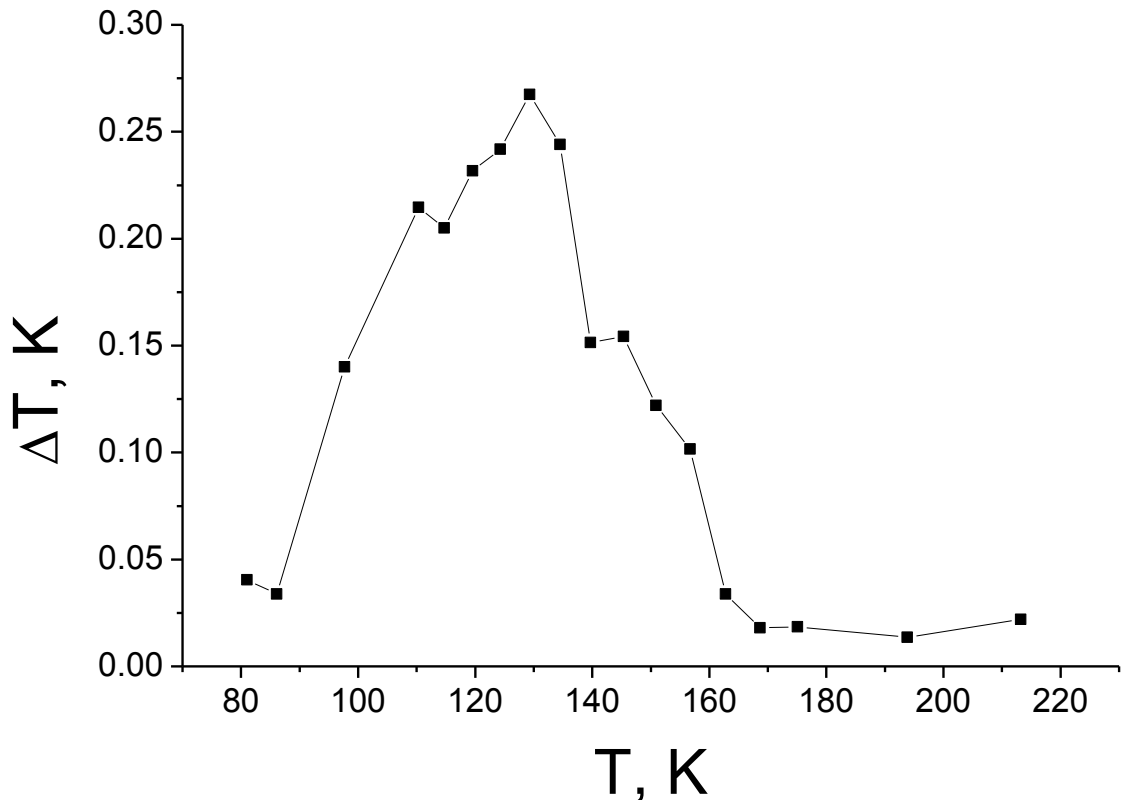


Рис. 4.12. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта для образца  $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  во внешнем магнитном поле 13.23 кЭ.

Магнитокалорический эффект, рассчитанный из данных по намагниченности по формулам 1.5-1.6, оказался равен  $\Delta T_{th} = 1.2$  К в точке максимума  $T_{max}(th) = 120$  К для поля  $H = 13.23$  кЭ.

Прямые измерения (рис. 4.12) в том же поле показали, что значение магнитокалорического эффекта не превысило  $\Delta T_{ex} = 0.27$  К, что оказалось в несколько раз меньше вычисленного из намагниченности. При этом экспериментальный максимум  $T_{max}(ex) = 127.3$  К оказался на 7 К выше теоретического.

**4.3. Изучение магнитокалорического эффекта в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125, 0.175$  и  $0.3$ )**

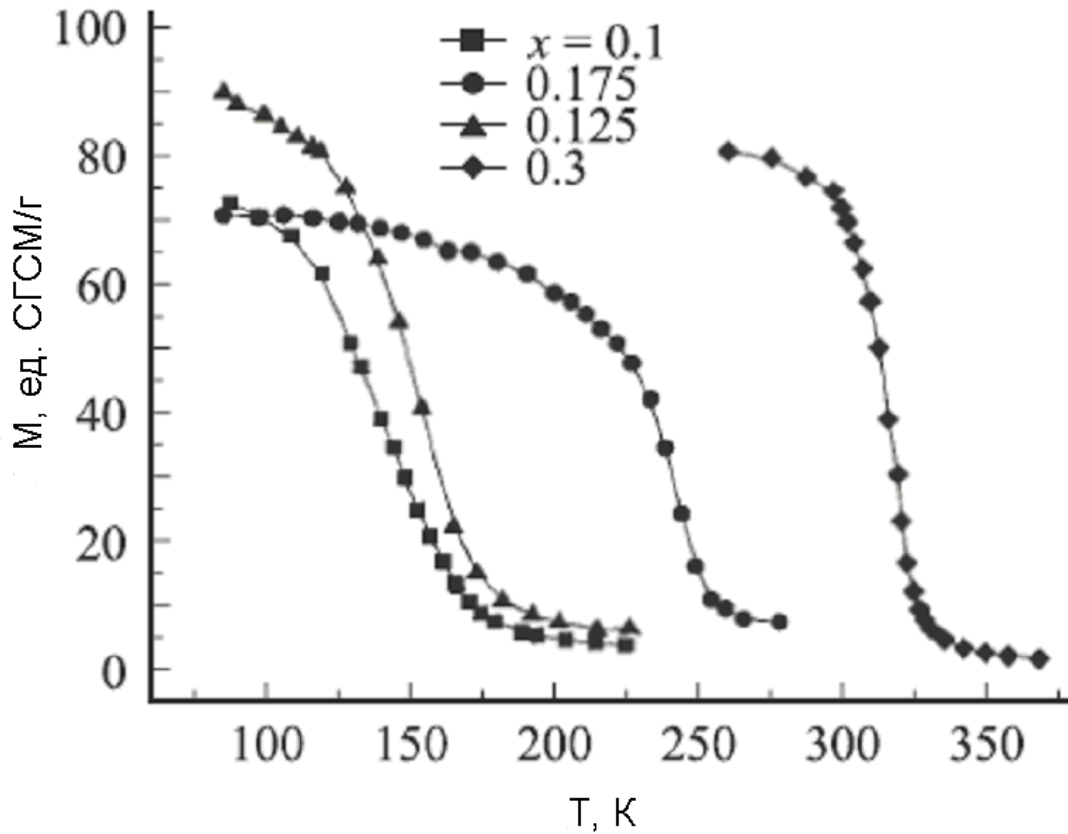


Рис. 4.13. Температурная зависимость намагниченности в серии образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125, 0.175$  и  $0.3$ ) во внешнем магнитном поле 8.2 кЭ.



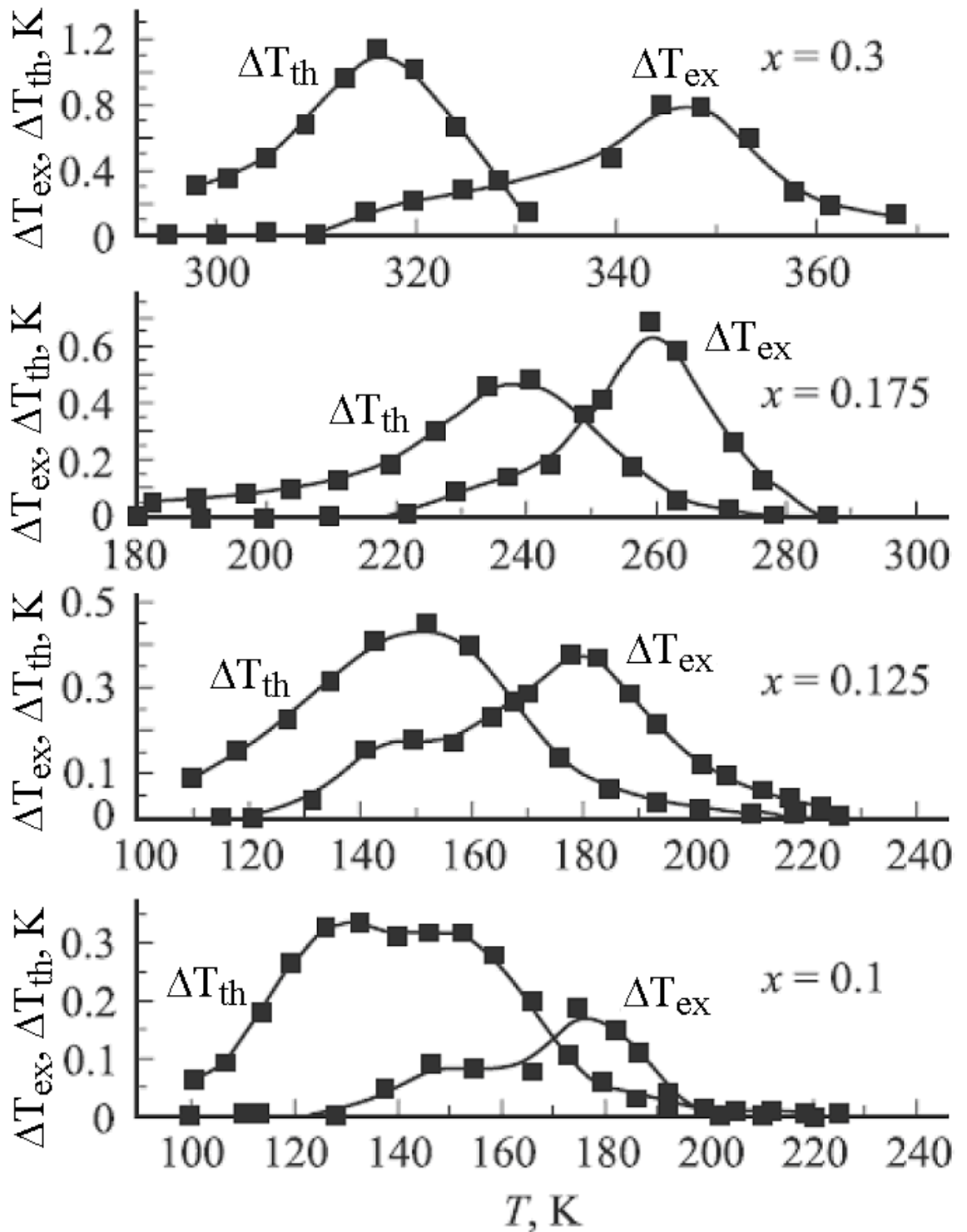


Рис. 4.14. Графики температурной зависимости магнитокалорического эффекта, рассчитанного из намагниченности ( $\Delta T_{\text{th}}$ ) и из данных прямых измерений ( $\Delta T_{\text{ex}}$ ) в серии образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (сверху вниз:  $x = 0.3, 0.175, 0.125$  и  $0.1$ ) во внешнем магнитном поле 8.2 кЭ.

На рисунке 4.13 представлены результаты изучения магнитных характеристик серии образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125, 0.175$  и  $0.3$ ) на SQUID-магнетометре в интервале температур  $80 - 370$  К в магнитном поле  $8.2$  кЭ.

Магнитокалорический эффект в серии соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125, 0.175$  и  $0.3$ ) был изучен как прямым методом, так и рассчитан из данных по намагниченности по формулам 1.5-1.6. При вычислении магнитокалорического эффекта из намагниченности были взяты данные по теплоёмкости из работы [75]. Для каждого образца графики представлены на рисунке 4.14.

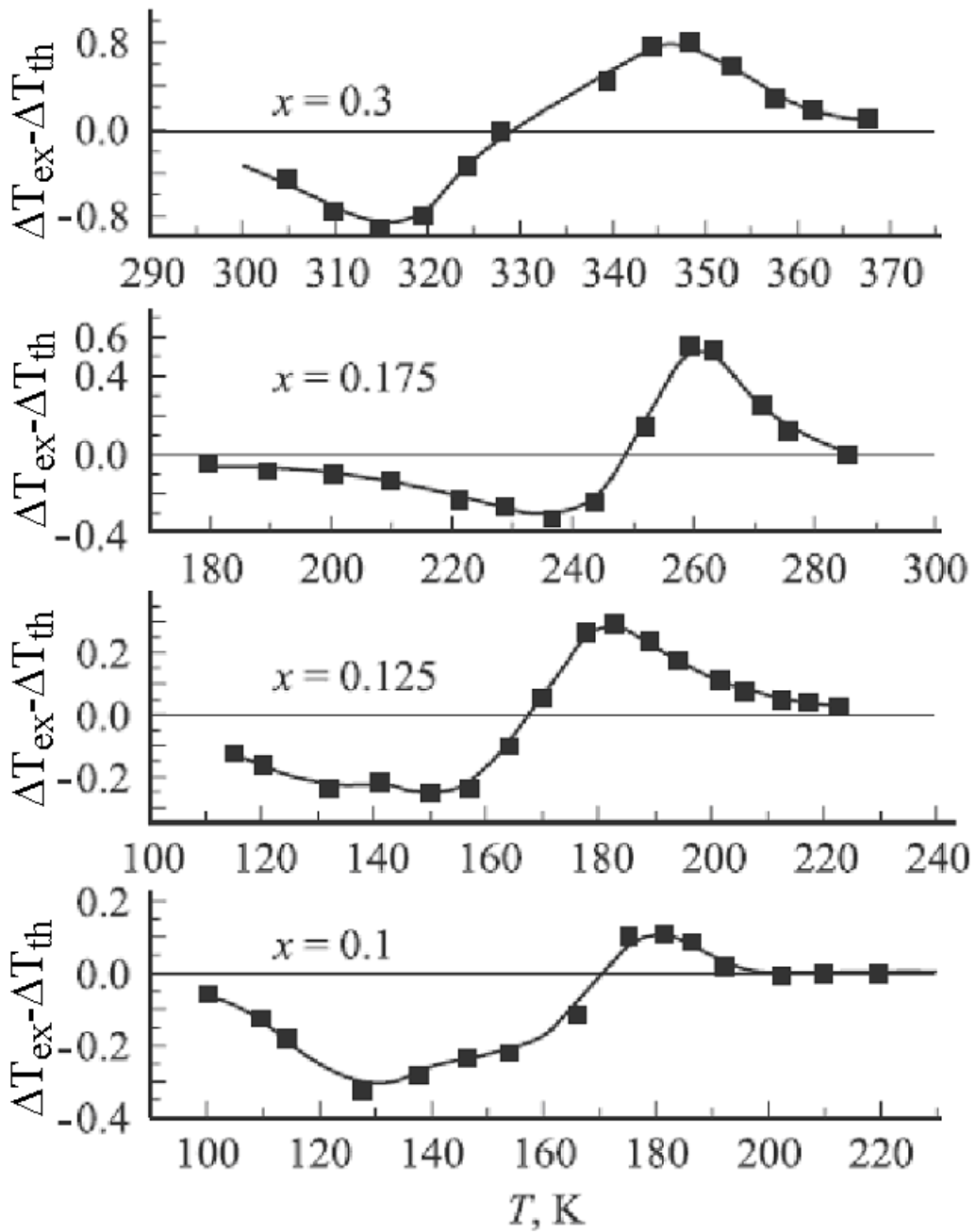


Рис. 4.15. Графики температурной зависимости магнитокалорического эффекта, вызванного разрушением АФМ-порядка в АФМ-фазе во внешнем магнитном поле 8.2 кЭ для серии составов  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (сверху вниз:  $x = 0.3$ , 0.175, 0.125 и 0.1).

Из попарного сравнения графиков на рисунке 4.14 видно, что максимумы на кривых  $\Delta T_{ex}(T)$  и  $\Delta T_{th}(T)$  для каждого состава находятся при различных температурах. Очевидно, что результат вычитания между графиками  $\Delta T_{ex}(T)$  и  $\Delta T_{th}(T)$  дает вклад антиферромагнитной части образца в экспериментально измеренный МКЭ (рис. 4.15). Этот антиферромагнитный вклад имеет характерную для антиферромагнетиков форму [108] – он отрицателен в районе температуры разрушения антиферромагнитного порядка и выше нее имеет место положительный магнитокалорический эффект, характерный для парамагнетика.

Температуры Кюри изученных образцов были вычислены исходя из максимумов на графиках  $\{dM/dT\}(T)$ , полученных в небольшом магнитном поле 100 Э. Для составов с  $x = 0.1, 0.125, 0.175$  и  $0.3$  таким образом были определены температуры Кюри в 140, 150, 238 и 315 К соответственно. Стоит отметить, что смысл терминов температур Кюри и Нееля несколько отличается от классического в магнитно-неоднородных магнетиках, коими являются изучаемые составы. Для данных составов это температуры разрушения магнитного порядка в ферромагнитных и антиферромагнитных фазах образца.

Из сравнения рис. 4.14 и 4.15 видно, что отрицательный магнитокалорический эффект, происходящий от АФМ части образца, снижает максимальное значение  $\Delta T_{ex}$ , по сравнению с расчётной на тот случай, если бы в образце была лишь ФМ фаза, и сдвигает точку максимума на графике  $\Delta T_{ex}(T)$  выше  $T_C$ . В ферромагнитных металлах этот максимум обычно располагается в самой температуре Кюри [105]. Исключение составляет состав с  $x = 0.175$ , в котором максимальная величина  $\Delta T_{ex}$  выше максимума на кривой  $\Delta T_{th}(T)$ . Скорее всего это происходит из-за того, что в данном образце магнитное поле порядка нескольких единиц кЭ переводит в нем АФМ фазу в ФМ [111]. В составе с  $x = 0.3$  наблюдается большой вклад в  $\Delta T_{ex}$  от антиферромагнитной части (рис. 4.15), однако, как было показано в литературном обзоре, в данном составе доминирует

ферромагнитная фаза. Есть основания полагать, что это происходит из-за сильного увеличения магнитной неоднородности вблизи  $T_C$  в данном составе.

#### 4.4. Изучение магнитокалорического эффекта в $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

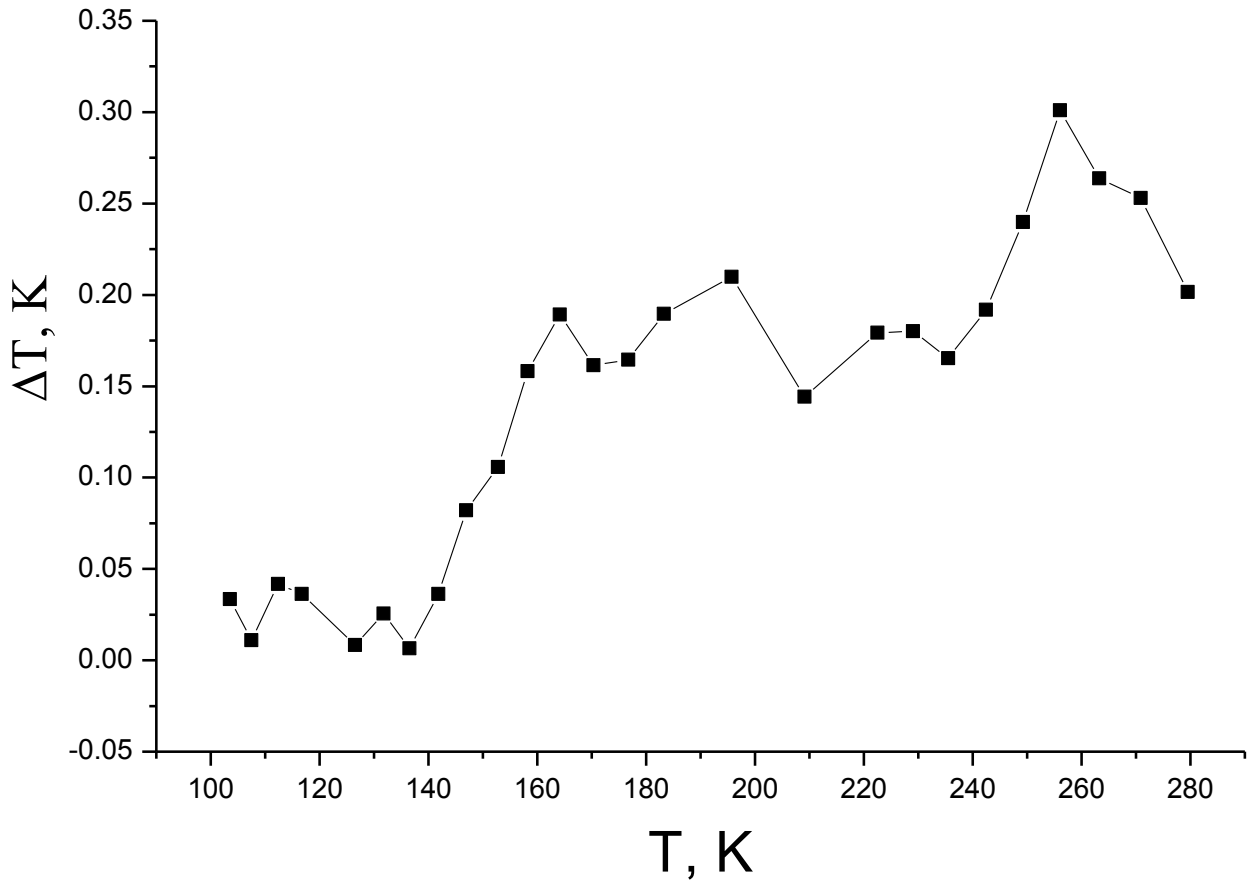


Рис. 4.16. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта для образца  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  в магнитном поле 13.23 кЭ.

Данные магнитокалорического эффекта в результате прямых измерений на образце  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  во внешнем магнитном поле 13.23 кЭ приведены на рисунке 4.16. Как видно из рисунка, магнитокалорический эффект в данном образце незначительный, его значение не превышает  $\Delta T_{ex} = 0.3$  К, при этом экспериментальный максимум  $T_{max}(ex) = 256$  К.

#### 4.5. Изучение магнитокалорического эффекта в $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$

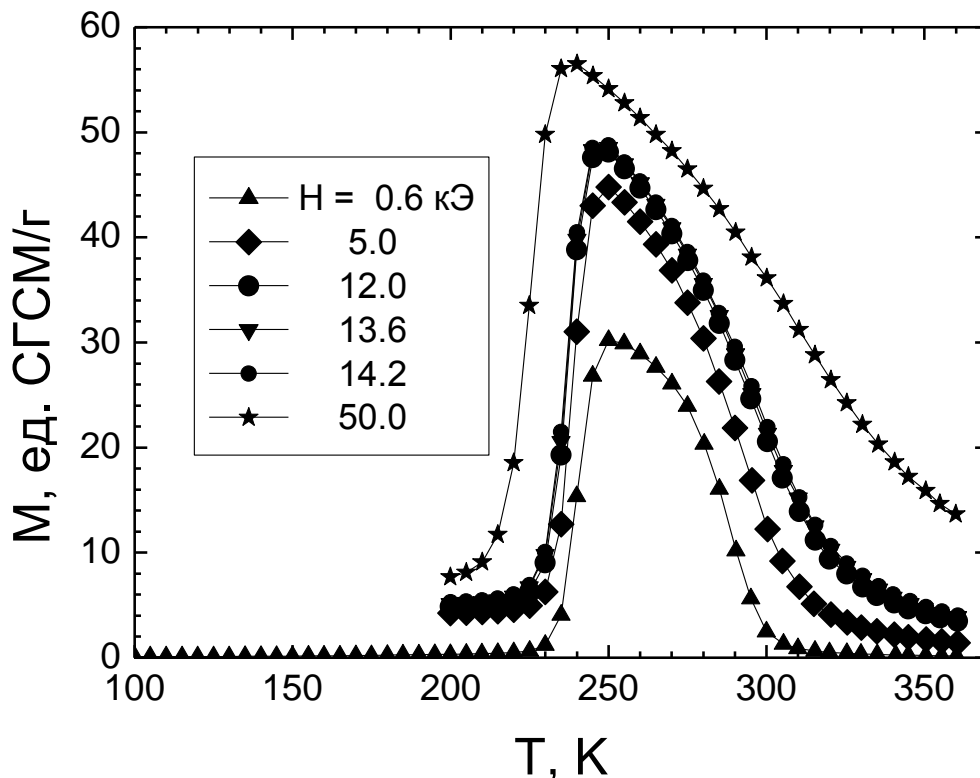


Рис. 4.17. Зависимость намагниченности от температуры в различных внешних магнитных полях для образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ .

На рисунке 4.17 представлены результаты изучения магнитных характеристик для образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  на SQUID-магнетометре в интервале температур 100 - 370 К и магнитных полей 0.6 - 50 кЭ. Из максимума производной  $dM/dT$  в магнитном поле 14.2 кЭ была определена температура Кюри  $T_C = 295$  К. На кривой  $M(T)$  наблюдается резкое падение намагниченности при температуре Нееля  $T_N = 231$  К, что согласуется с [48]. Кроме того, в фазе со спонтанной намагниченностью значения намагниченности занижены. Так, магнитные моменты, вычисленные на кривых  $M(T)$  в полях  $H = 50$  и 14.2 кЭ (рис. 4.17) при мак-

симальной намагниченности, равны  $4.9 \mu_B$  и  $4.2 \mu_B$  на химическую формулу соответственно. Они приходятся на 3 магнитных иона ( $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  и  $Pr^{3+}$ ), которые входят в химическую формулу с магнитными моментами  $4 \mu_B$ ,  $3 \mu_B$  и  $3 \mu_B$  соответственно. Однако полученный экспериментально момент существенно меньше момента, который реализовался бы в случае полного ФМ упорядочения магнитных моментов. Это указывает на присутствие нанобластей со фрустрированными связями в фазе со спонтанной намагниченностью.

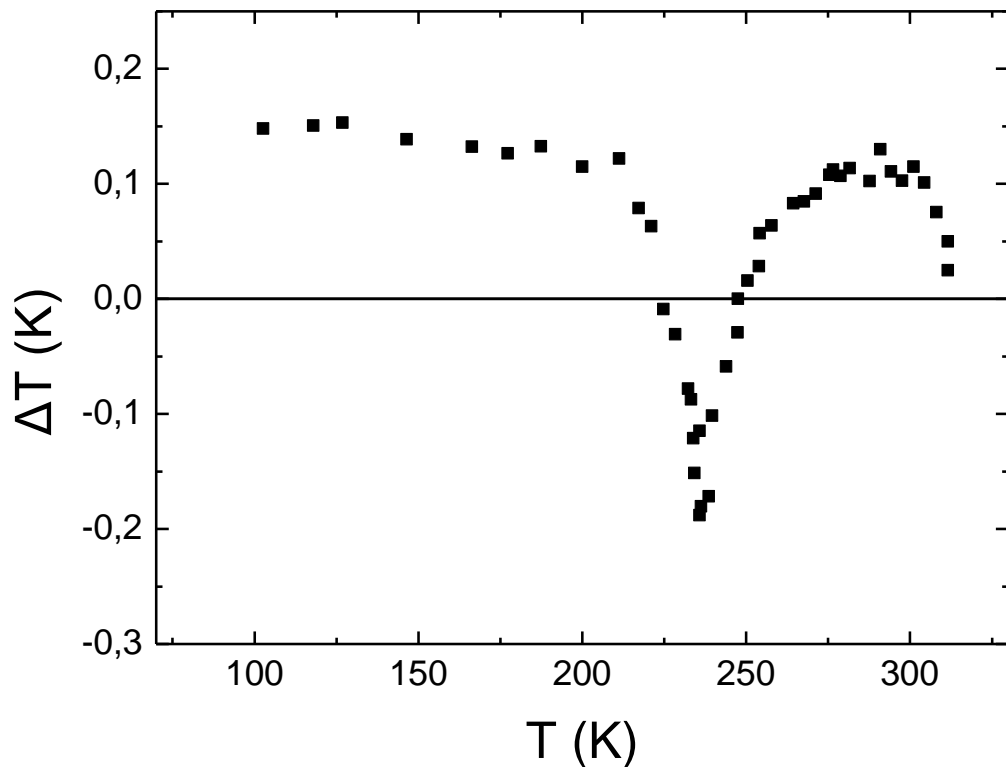


Рис. 4.18. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта для образца  $PrBaMn_2O_6$  в поле 14.2 кЭ.

Магнитокалорический эффект в образце  $PrBaMn_2O_6$  был изучен как прямым методом, так и рассчитан из данных по намагниченности (рис. 4.17) по формулам 1.5-1.6. На рис. 4.18 приведена температурная зависимость МКЭ данного образца во внешнем магнитном поле 14.2 кЭ. На приведённом графике



$\Delta T(T)$  наблюдается широкий максимум в районе 291 К, который включает в себя  $T_C = 295$  К, и острый минимум при  $T = 234$  К, близкий к  $T_N = 231$  К. Однако величина МКЭ  $\Delta T_{ex}$  как в максимуме, так и в минимуме невелика: в максимуме она достигает 0.13 К и в минимуме -0.2 К. Тем не менее расчётная величина  $\Delta T_{th}$ , полученная по упомянутым выше формулам при переходе от антиферромагнитного к ферромагнитному состоянию, равна -5.9 К. Полученное значение по модулю в несколько десятков раз превышает  $|\Delta T_{ex}|$  в минимуме. Очевидно, что заниженные величины МКЭ, полученные прямым методом, как в максимуме, так и в минимуме вызваны тем, что в АФМ фазе присутствуют ФМ взаимодействия, а в фазе со спонтанной намагниченностью – АФМ взаимодействия.

Величины МКЭ исследованных в данной главе составов, измеренные как прямым методом, так и рассчитанные из данных по намагниченности по формулам 1.5-1.6, приведены в сводной таблице 4.1. Видно, что по всем исследованным в настоящей работе образцам расчётные значения МКЭ оказались существенно выше полученных экспериментальным путём.

Таблица 4.1. Значения МКЭ для различных составов манганитов

Состав	$T_C$ , К	$T_{NCE}$ , К	$\Delta T_{ex}$ , К	$T_{max}$ ( <i>ex</i> ), К	$\Delta T_{th}$ , К	$T_{max}$ ( <i>th</i> ), К
$(Nd_{0.5}Sm_{0.5})_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	145		0.11	134.5	8.2	148.6
$Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	87		0.27	127.3	1.2	120
$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	140		0.15	176	0.34	132
$La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$	150		0.37	180	0.43	152
$La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$	238		0.61	261	0.45	239
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	315		0.72	348	1.1	318
$Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	248	148	0.3	256		
$PrBaMn_2O_6$	295	231	-0.2	236	-5.9	234

## ВЫВОДЫ

1. На основании проведённых экспериментальных исследований термоэдс и магнитотермоэдс монокристаллических образцов легированных манганитов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ) обнаружены гигантские величины термоэдс и магнитотермоэдс в районе температуры Кюри ферромагнитных кластеров ферронного типа и дано их объяснение, основанное на предположении о превалирующем вкладе в термоэдс от магнитно-примесных состояний ферронного типа. Это означает, что величина термоэдс в них напрямую определяется количеством примесных центров. Тем самым открывается новый путь для повышения термоэдс в магнитных полупроводниках.
2. В образцах  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  и  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  экспериментально обнаружены гигантские максимумы термоэдс и магнитотермоэдс в районе температуры Кюри и температуры Нееля кластеров с СЕ-типом антиферромагнитного упорядочения. Дано их объяснение, основанное на предположении о превалирующем вкладе в термоэдс от магнитно-примесных состояний ферронного типа и АФМ СЕ-типа кластеров с зарядово-орбитальным упорядочением. Это означает, что величина термоэдс в них напрямую определяется количеством примесных центров. Тем самым открывается новый путь для повышения термоэдс в магнитных полупроводниках, содержащих кластеры двух типов: ферромагнитных и АФМ СЕ-типа.
3. На основе измерения зависимости термоэдс от величины магнитного поля показано, что величина термоэдс в перечисленных в п.1 и 2 составах регулируется магнитным полем в широких пределах.
4. Из сравнения полученных экспериментально температурных зависимостей термоэдс и электросопротивления, а также магнитотермоэдс и

магнитосопротивления перечисленных в п.1 и 2 составах обнаружено их похожее поведение: наличие максимумов в районе температуры Кюри ферромагнитных кластеров и температуры Нееля АФМ кластеров SE-типа. Это говорит в пользу предположения, что оба явления вызваны существованием магнитно-примесных состояний.

5. Показано, что в ряде легированных манганитов, находящихся в МДФС ферро-антиферромагнитном состоянии, величина МКЭ, измеренная напрямую, значительно отличается в меньшую сторону от вычисленной из изменения магнитной части энтропии. Таким образом, достоверное определение величины МКЭ в легированных манганитах возможно лишь при непосредственном её измерении.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Morozov A.S., Zashchirinskii D.M., Koroleva L.I., Balbashov A.M. Magnetocaloric effect in  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  manganite // Books of abstracts IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism". — Ekaterinburg, Russia. — 2010. — P. 124.
- A2. Zashchirinskii D.M., Koroleva L.I., Morozov A.S., Khapaeva T.M., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Szymczak R. and Krzumanska B. Influence of magnetic heterogeneous state on magnetocaloric effect of  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  // Books of abstracts Joint European Magnetic Symposia. — Krakow, Poland. — 2010. — P. 140.
- A3. Zashchirinskii D., Morozov A., Koroleva L.I., Balbashov A. Magnetocaloric Effect in  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  Manganite // Solid State Phenomena. — 2011. — V. 168-169. — P. 373-375.
- A4. Заширинский Д.М., Королева Л.И., Морозов А.С., Долженкова Ю.В. Магнитокалорический эффект в  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  // Физики Твёрдого Тела. — 2011. — Т. 53, В. 2. — С. 295-297.
- A5. Заширинский Д.М., Королева Л.И., Морозов А.С., Шимчак Р. Спонтанная генерация электрического напряжения в монокристалле  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  // Физика Твёрдого Тела. — 2011. — Т. 53, В. 10. — С. 1935-1938.
- A6. Королёва Л.И., Заширинский Д.М., Морозов А.С., Шимчак Р. Магнитокалорический эффект в манганитах // ЖЭТФ. — 2012. — Т. 142, В. 4(10) . — С. 738-747.
- A7. Koroleva L., Zashchirinskii D., Morozov A., Szymczak R. Peculiarities of Magnetocaloric effect in manganites connected with magnetic heterogeneous state // JEMS2012, 9-14 September, Parma – Italy. Book of Abstracts. — 2012. — P. 392.
- A8. Королева Л.И., Заширинский Д.М., Морозов А.С., Шимчак Р. Особенности магнитокалорического эффекта в манганитах, связанные с магнитно-неоднородным состоянием // Сборник трудов XXII Международной конферен-

ции «Новое в магнетизме и магнитных материалах». — Астрахань. — 2012. — С. 664-667.

A9. Koroleva L., Morozov A., Zhakina E. The influence of magnetic inhomogeneous state on magnetothermopower of  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  manganites // JEMS 2013: Oral Abstracts. — P. 197.

A10. Koroleva L., Morozov A., Zhakina E. The Influence of Magnetic Inhomogeneous State on Thermopower and Magnetothermopower in  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  Manganites // EASTMAG 2013: Abstracts. — P. 49.

A11. Koroleva L.I., Morozov A.S. Peculiarities of magnetocaloric effect in manganites connected with magnetic heterogeneous state // American Journal of Modern Physics. — 2013. — V. 2(2). — P. 61-67.

A12. Koroleva L.I., Morozov A.S., Zhakina E.S. Influence of the magnetic and structural heterogeneities on the thermopower, magnetothermopower, and spontaneous generation of an electric voltage in the manganite  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  // Physics of the Solid State. — 2014. — V. 56, N. 6. — P. 1110-1113.

A13. Koroleva L., Morozov A., Zhakina E. The influence of magnetic inhomogeneous state on thermopower and magnetothermopower in  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  manganites // European physics Journal Web of Conferences. — 2014. — V. 75, N. 07001. — P. 1–4.

A14. Koroleva L. I., Morozov A. S., Zhakina E. S. The influence of magnetic inhomogeneous state on thermopower and magnetothermopower in  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  manganites // Solid State Phenomena. — 2014. — V. 215. — P. 320–324.

A15. Koroleva L.I., Morozov A.S., Jakina E.S. Giant magnetothermopower in  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  manganite // Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2014). — 2014. — Moscow, Russia. — P. 524.

A16. Морозов А.С., Королёва Л.И., Жакина Е.С. Особенности термоэдс и магнитотермоэдс, связанные с магнитной и структурной неоднородностью в манганите  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  // Тезисы докладов VI Байкальской Международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии» (BICMM-2014). Ир-

кутск: Иркутский государственный университет (ИГУ). — 2014. — Иркутск. — С. 87.

A17. Koroleva L.I., Morozov A.S., Jakhina E.S., Batashev I.K., Balbashov A.M. Thermopower and giant magnetothermopower in  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  manganite // Abstracts Book of 9th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano-Structured Materials (NANOSMAT), 8-11 September 2014. — Dublin, Ireland. — P. 152.

A18. Koroleva L. I., Morozov A. S., Jakhina E. S., Balbashov A. M. Connecion of thermopower and giant magnetothermopower with magnetic and structural heterogeneity in  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  manganite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2015. — V. 396, N. 1. — P. 146–152.

A19. Морозов А. С. Гигантская магнитотермоэдс и термоэдс в манганите  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  и их связь с магнетоструктурными неоднородностями. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» — М.: МАКС Пресс. — 2015.

A20. Koroleva L. I., Morozov A. S., Jakhina E S. Giant magnetothermopower in  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  manganite // Solid State Phenomena. — 2015. — V. 233, N. 234. — P. 141–144.

A21. Влияние магнитно-структурных неоднородностей на термоэдс, магнитотермоэдс и магнитосопротивление  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  манганита / Л. И. Королева, А. С. Морозов, Э. С. Жакина и др. // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. — 2016. — Т. 71, № 1. — С. 96–100.

A22. Королёва Л.И., Морозов А.С., Жакина Е.С., Баташёв И.К., Балбашов А.М. Влияние магнитно-неоднородного состояния на магнитокалорический эффект в манганитах // Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии. Сборник материалов III Международной научной конференции. — Тула, Россия. — 2016. — С. 89.

A23. Koroleva L. I., Morozov A. S., Batashev I. K., Balbashov A. M. New features to increase the thermopower in magnetic semiconductors // International journal of magnetism and nuclear science. — 2016. — V. 1, N. 2. — P. 11–15.

A24. Способ создания образцов с заранее заданной термо-ЭДС, предназначенных для преобразования тепловой энергии в электрическую: патент №2614739 Российская Федерация: МПК H01F 1/01 (2006.01) / Королёва Л.И., Морозов А.С., Жакина Э.С., Балбашов А.М.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ). — № 2015144116; заявл. 14.10.2015; опубл. 29.03.2017, Бюл. № 10.

A25. Новый способ повышения термоэдс в легированных манганитах / Л. И. Королева, А. С. Морозов, Э. С. Жакина и др. // Письма в "Журнал технической физики". — 2016. — Т. 42, № 12. — С. 88–95.

A26. Batashev I., Koroleva L., Morozov A., Balbashov A., Szymchak H., Slawska-Waniewska A. Connection of thermopower, magnetothermopower with resistivity and magnetoresistivity in  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  manganites // Book of abstracts IBCM 2017. — Kaliningrad, 2017. — P. 93.

A27. Batashev I., Koroleva L., Morozov A., Balbashov A., Szymchak H., Slawska-Waniewska A. Connection of thermopower, magnetothermopower with resistivity and magnetoresistivity in manganites with Nd and Sm // Book of Abstracts MISM-2017. Moscow, Russia, 1 – 5 July, 2017. — Moscow, Russia. — 2017. — P. 1092.

A28. Koroleva L., Batashev I., Morozov A., Balbashov A., Szymczak H., Slawska-Waniewska A., Lewinska S. Connection of thermopower, magnetothermopower with resistivity and magnetoresistivity in  $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$  and  $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$  manganites // American Journal of Physics and Applications. — 2017. — V. 5, N. 6. — P. 84-90.

A29. Королёва Л.И., Баташев И.К., Морозов А.С., Балбашов А.М., Szymczak H., Slawska-Waniew A. Связь гигантских термоэдс, магнитотермоэдс, магнитосопротивления и намагниченности с магнитнопримесными состояниями в  $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$  и  $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$  манганитах // Журнал технической физики. — 2018. — Т. 88, вып. 2. — с. 228-233.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королёва Л.И. Магнитные полупроводники. — М.: Физический факультет МГУ. — 2003. — С. 291.
2. Jonker G.H., Van Santen J.H.. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // *Physica*. — 1950. — V. 16. — P. 337-349.
3. Jonker G.H., Van Santen J.H.. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // *Physica*. — 1950. — V. 16. — P. 599-600.
4. Вонсовский С.В. Магнетизм. — М.: Наука. — 1971. — С. 1032.
5. Нагаев Э.Л. Основное состояние и аномальный магнитный момент электронов проводимости в антиферромагнитном полупроводнике // *Письма в ЖЭТФ*. — 1967. — Т. 6, № 1. — С. 484.
6. Нагаев Э.Л. Ферромагнитные микрообласти в полупроводниковом антиферромагнетике // *ЖЭТФ*. — 1968. — Т. 54, № 1. — С. 228.
7. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. — М.: Наука. — 1979. — С. 432.
8. Kasuya T., Yanase A., Takeda T. Stability condition for the paramagnetic polaron in a magnetic semiconductor // *Solid State Communications*. — 1970. — V. 8. — P. 1543.
9. Von Molnar S, Methfessel S. Giant negative magnetoresistance in ferromagnetic  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$  // *J. Appl. Phys.* — 1967. — V. 38, N 3. — P. 959-964.
10. Кривоглаз М.А. Флуктуонные состояния электронов // *УФН*. — 1973. — Т. 111. — С. 617-654.
11. Кривоглаз М.А., Трущенко А.А. Флуктуоны в полупроводниках // *ФТТ*. — 1969. — Т. 11. — С. 3119.
12. Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. — М.: Наука. — 1979. — С. 343.
13. Nagaev E.L. Phase Separation in Degenerate Magnetic Semiconductors and High-Temperature Superconductors // *Phys. Stat. Sol.* — 1994. — B186. — P. 9.



14. Нагаев Э. Л. Разделение фаз в высокотемпературных сверхпроводниках и родственных им магнитных материалах // УФН. — 1995. — Т.165, № 5. — С. 529–554.
15. Нагаев Э.Л. Неоднородное ферро-антиферромагнитное состояние магнитных проводников // Письма в ЖЭТФ. — 1972. — Т.16. — С. 558.
16. Nagaev E.L. Giant magnetoresistance and Phase Separation in Magnetic Semiconductors. — London: Imperial College Press, 2002. — 461 p.
17. Демин Р. В., Королева Л. И., Шимчак Р., Шимчак Г. Экспериментальные доказательства магнитно-двухфазного состояния в манганитах // Письма в ЖЭТФ. — 2002. — V. 75, N. 7. — P. 402–406.
18. Demin R. V., Koroleva L. I., Balbashov A. M. Anomalies of magnetostriction and thermal expansion in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  // Phys. Lett. A. — 1997. — V. 231. — P. 279.
19. Demin R.V., Koroleva L.I., Mukovskii Ya.M. Giant volume magnetostriction and colossal magnetoresistance at room temperature in  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  // J. Phys.: Condens.Matter. — 2005. — V. 17. — P. 221-226.
20. Demin R., Koroleva L., Privezentsev R., Kozlovskaya N. Connection of Giant Volume Magnetostriction and Colossal Magnetoresistance in  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  // Phys. Lett. A. — 2004. — V. 325. N. 5-6. — P. 426–429.
21. Королёва Л.И., Дёмин Р.В., Козлов А.В., Заширинский Д.М., Муковский Я.М. Связь гигантской объемной магнитострикции с колоссальным магнитосопротивлением и размягчением кристаллической решетки в манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A = Ca, Ag, Ba, Sr) // ЖЭТФ. — 2007. — 131, № 1. — С. 85-96.
22. Нагаев Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. — 1996. — Т. 166, №8. — С. 833–858.
23. Knížek K., Jirák Z., Pollert E., Zounová F., Vratislav S. Structure and magnetic properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  perovskites // Journal of solid state chemistry. — 1992. — V. 100. — P. 292.

24. Millis A. J., Shraiman B. I., Mueller R. Dynamic jahn-teller effect and colossal magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — V. 77. — P. 175-178.
25. Millis A.J. Cooperative jahn-teller effect and electron-phonon coupling in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. B.* — 1996. — V. 53. — P. 8434-8341.
26. Fletcher J. R., Stevens K. W. The Jahn-Teller effect of octahedrally coordinated  $3d^4$  ions // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* — 1969. — V. 2. — P. 444-456.
27. De Teresa J.M., Ibarra M.R., Algarabel P.A., Ritter C., Marquina C., Blasco J., Garcha J., Del Moral A., Arnold Z. Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites // *Nature.* — 1997. — V. 386. — P. 256.
28. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. Colossal Magnetoresistant materials: the key role of phase separation // *Physics Reports.* — 2001. — V. 344. — P. 1-153.
29. Дунаевский С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования // *ФТТ.* — 2004. — Т. 46, В. 2. — С. 193.
30. Wollan E.O., Koehler W.C.  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  magnetic structures // *Phys. Rev.* — 1955. — V. 100 (2). — P. 545-563.
31. Рунов В.В., Чернышев Д.Ю., Курбаков А.И., Рунова М.К., Трунов В.А., Окорокров А.И.. Мезоскопические магнитные неоднородности в низкотемпературной фазе и структура  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x < 0.5$ ) перовскита // *ЖЭТФ.* — 2000. — Т. 118. — С. 1174.
32. Рунов В.В., Х. Глаттли, Копица Г.П., Окорокров А.И., М. К. Рунова. Спинновые корреляции и магнитно-ядерные кросс-корреляции в  $\text{Sm}(\text{Sr})\text{-Mn-O}$  перовските в низкотемпературной фазе // *Письма в ЖЭТФ.* — 1999. — V. 64, N 4. — P. 323- 328.
33. Runov V., Glattli H., Kopitsa G, Okorokov A., Runova M. Small-angle polarized neutron scattering in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x < 0.5$ ) perovskite // *Physica B.* — 2000. — N. 276 - 278. — P. 795-796.

34. Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau A. Magnetic phase diagrams of  $L_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  manganites (L=Pr, Sm; A=Ca, Sr) // *Phys. Rev. B.* — 1999. — V. 60. — P. 12191.
35. Kanamori J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* — 1959. — V. 10. — P. 87-98.
36. Zimmermann M.V., Hill J.P., Gibbs D. et al. Interplay between Charge, Orbital, and Magnetic Order in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — V. 83. — P. 4872.
37. Abrashev M. V., Bäckström J., Börjesson L., Pissas M., Kolev N., Iliev M. N. Raman spectroscopy of the charge- and orbital-ordered state in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. B.* — 2001. — V. 64. — 144429.
38. Абрамович А.И., Королева Л.И., Мичурин А.В. Особенности магнитных, гальваномагнитных, упругих и магнитоупругих свойств  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  манганитов // *ЖЭТФ.* — 2002. — 122. — С. 1063.
39. Mahendiran R., Ibarra M.R., Maignan A. et al. Structural instability of the charge ordered compound  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  under a magnetic field // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — V.82. — P. 2191-2194.
40. Ritter C., Mahendiran R., Ibarra M. R., Morellon L., Maignan A., Raveau B., and Rao C. N. R. Direct evidence of phase segregation and magnetic-field-induced structural transition in  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  by neutron diffraction // *Phys. Rev B.* — 2000. — V. 61. — R9229(R).
41. Kawano H., Kajimoto R., Yoshizawa H., Yomioka H. et al. Magnetic Ordering and Relation to the Metal-Insulator Transition in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  with  $x \sim 1/2$  // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — V. 78. — P. 4253-4256.
42. Du C.-H., Ghazi M. E., Hatton P. D., Collins S. P., Murphy B. M., Kim B. G., and Cheong S.-W. Study of the phase transition and charge ordering in single-crystalline  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  using x-ray scattering // *J. of Applied Physics.* — 2008. — V. 104. — P. 3517.

43. Woodward P. M., Cox D. E., Vogt T., Rao C. N. R., Cheetham A. K. Effect of compositional fluctuations on the phase transitions in  $(\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2})\text{MnO}_3$  // *Chem. Mater.* — 1999. — V. 11. — P. 3528–3538.
44. Panwar N., Coondoo I., Sen V., Agarwal S. K. Structural, morphological, magneto-transport and thermal properties of antimony substituted  $(\text{La,Pr})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  perovskite manganites // *Advances in ceramics – electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment* / Edited by Costas Sikalidis. — Rijeka, Croatia: InTech, 2011. — P. 307.
45. Viret M., Glattli H., Fermon C, de Leon-Guevara A.M., Revcolevschi A. Magnetic coherence above the Curie point in ferromagnetic  $\text{LaSrMnO}$  manganites // *Europhys. Lett.* — 1998. — V. 42. — P. 301-306.
46. Ivanshin V. A., Deisenhofer J., Krug Von Nidda H-A., Loidl A., Mukhin A. A., Balbashov A. M., Eremin M. V. ESR study in lightly doped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  // *Physical Review B.* — 2000. — V. 61, N. 9. — P. 6213.
47. Machida A., Moritomo Y., Nakamura A. Temperature evolution of the 1.5-eV absorption band in doped manganites: Formation of Jahn-Teller clusters // *Phys. Rev. B.* — 1998. — V. 58. — 12540.
48. Nakajima T., Yoshizawa H., Ueda Y. A-site Randomness Effect on Structural and Physical Properties of Ba-based Perovskite Manganites // *Journal of the Physical Society of Japan.* — 2004. — V. 73, N. 8. — P. 2283-2291.
49. Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Szymczak H., Szymczak R., Baran M. Thermal stability of A-site ordered  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  manganites // *J. Phys. Chem. Solids.* — 2006. — V. 67. — P. 675-681.
50. Goodenough J.B., Wold A., Arnot R.J., Menyuk N. Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing  $\text{Mn}^{3+}$  // *Phys. Rev.* — 1961. — V. 124. — P. 373.
51. Lalitha Reddy G., Kalyana Lakshmi Y., Pavan Kumar N., Manjunath Rao S., Venugopal Reddy P. Thermopower studies of rare earth doped lanthanum barium manganites // *JMMM.* — 2014. — V. 362. — P. 20-26.

52. Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A., Mitberg E.B., Patrakeeve M.V., Baikov Y.M., Zakhvalinskii V.S., Lahderanta E. High-temperature thermopower and conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0.02 \leq x \leq 0.35$ ) // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2003. — V. 172, iss.1. — P.1-5.
53. Salazar D., Arias D., Durá O.J., López de la Torre M.A. Thermopower and electrical resistivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.2, 0.3$ ): Effect of nanostructure on small polaron transport // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — V. 583. — P.141–144.
54. Jaime M., P. Lin, M. Salamon. Low-temperature electrical transport and double exchange in  $\text{La}_{0.67}(\text{Pb,Ca})_{0.33}\text{MnO}_3$  // *Phys Rev B*. — 1998. — V. 58. — R5901.
55. Sagar S., Ganesan V., Joy P.A. et al. Colossal thermoelectric power in Gd-Sr manganites // *Europhysics Letters*. — 2010. — V. 91 (17). — 17008 P.1-4.
56. Lija K. Joy, Shanmukharao Samatham S., Senoy Thomas, Ganesan V., Salim Al-Harthi, Liebig A., Albrecht M., Anantharaman M. R. Colossal thermoelectric power in charge ordered lanthanum calcium manganites ( $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ) // *J. Appl. Phys.* — 2014. — V. 116. — 213701.
57. Varshney D., Mansuri I., Yogi A. Effect of Ca(Ce) doping on thermopower of  $\text{LaMnO}_3$  manganites // *Low Temp. Phys.* — 2010. — V. 36. — P. 629.
58. Mandal P. Temperature and Doping Dependence of the Thermopower in  $\text{LaMnO}_3$  // *Physical Review B*. — 2000. — V. 61, № 21. — P. 14675-14680.
59. Нейфельд Э.А., Угрюмова Н.А., Архипов В.Е., Королев А.В., Дубинин С.Ф., Муковский Я.М. Перколяционная проводимость в фазово-расслоенном состоянии монокристаллического манганита  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.22; 0.24$ ) // *ФТТ*. — 2013. — В. 11. — С. 2227.
60. Kalyana Lakshmi Y., Raju K., Venugopal Reddy P. Thermopower and resistivity studies of Nd-Na-Mn-O manganites // *J. Appl. Phys.* — 2013. — V. 113. — P. 163701.
61. Byung Hoon Kim, Jun Sung Kim, Tae Hoi Park, Dea Su Lee, Yung Woo Park. Magnon drag effect as the dominant contribution to the thermopower in

- $\text{Bi}_{0.5-x}\text{La}_x\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) // *J. Appl. Phys.* — 2008. — V. 103 (11). — P. 113717.
62. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Машкауцан В.В., Гавико В.С., Устинов В.В., Муковский Я.М., Шулятев Д.Л. Кинетические эффекты в монокристалле  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  // *ЖЭТФ.* — 2000. — Т. 117, В. 6. — С. 1181-1189.
63. Antonio P., Godart G., Godart C. New promising bulk thermoelectrics: intermetallics, pnictides and chalcogenides // *Eur. Phys. J. B.* — 2014. — V. 87. — P. 42.
64. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. — М.: АН СССР, 1957. — 491 с.
65. Zhang X. X., Tajada J., Xin Y. Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$  and  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$  bulk materials // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — V. 69. — P. 3596.
66. Guo Z. B., Du Y. W., Zhu J. S. Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — V. 78. — P. 1142.
67. Chen W., Zhong W., Houn D., Hou D., Ding W., Du Y., Yan O. Structure and magnetocaloric properties in perovskitelike  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  powders // *Chin. Phys. Lett.* — 1998. — V. 15. — P. 134-136.
68. Bohigas X., Tejada J., del Barco E., Zhang X. X., Sales M. Tunable magnetocaloric effect in ceramic perovskites // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — V. 73. — P. 390.
69. Демин Р.В., Королева Л.И. Влияние магнитно-двухфазного состояния на магнитокалорический эффект в манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  // *Физика твердого тела.* — 2004. — Т.46, В.6. — С. 1051-1053.
70. Мoya X., Hueso L.E., Maccherozzi F., Tovstolytkin A.I. et al. Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  films due to strain // *Nature Materials.* — 2013. — V. 12. — P. 52.
71. Terashita Hirotochi, Garbe J. J., Neumeier J. J. Compositional dependence of the magnetocaloric effect in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.52$ ) // *Phys. Rev.* — 2004. — B 70. — P. 094403.

72. Sun Young, Kamarad J., Arnold Z., Kou Zhi-qi, Cheng Zhao-hua. Tuning of magnetocaloric effect in a  $\text{La}_{0.69}\text{Ca}_{0.31}\text{MnO}_3$  single crystal by pressure // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — 88. — P. 102505.
73. Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu and Nam Hwi Hur. Excellent magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.25$ ) single crystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — V. 86. — 072504.
74. Карташев А.В., Флёргов И.Н., Волков Н.В., Саблина К.А.. Исследования интенсивного магнитокалорического эффекта и теплоемкости  $(\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  методом адиабатического калориметра // *Физика твердого тела.* — 2008. — Т. 50, вып. 11. — С. 2027.
75. Liu G. L., Zhou J. S., Goodenough J. B. Interplay between charge, orbital, and magnetic ordering in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. B.* — 2001. — V. 64. — 144414.
76. Peng Chen, You Wei Du. Large Magnetic Entropy Change near Charge-Ordered Transition Temperature in  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 2001. — V. 70. — P. 1080-1083.
77. Kamilov I. K., Gamzatov A. G., Aliev A. M., Batdalov A. B., Aliverdiev A. A., Abdulvagidov Sh. B., Melnikov O. V., Gorbenko O. Yu., Kaul A. R. Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ): direct and indirect measurements // *Journal of Physics D: Applied Physics.* — 2007. — V. 40. — P. 4413.
78. Bonilla C. M., Herrero-Albillos J., Bartolomé F., García L. M., Parra-Borderías M., Franco V. Universal behavior for magnetic entropy change in magnetocaloric materials: An analysis on the nature of phase transitions // *Physical Review B.* — 2010. — V. 81, Issue 22. — Id 224424.
79. Гамзатов А.Г. Комплексное исследование теплофизических свойств манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) // *Перспективные материалы.* — 2008. — Специальный выпуск (№5). — С. 284-288.
80. Nedelko N., Lewinska S., Pashchenko A., Radelytskyi I., Diduszko R., Zubov E., Lisowski W., Sobczak J.W., Dyakonov K., Ślawska-Waniewska A., Dyakonov V., Szymczak H. Magnetic properties and magnetocaloric effect in

- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  manganites // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — V. 640. — P. 433–439.
81. Guo Z. B., Du Y. W., Zhu J. S., Huang H., Ding W. P., Feng D. Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — V. 78. — P. 1142.
82. Liu J, Gottschall T., Skokov K. P., Moore J. D., Gutfleisch O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions // *Nature Materials*. — 2012. — V. 11(7). — P.620-626.
83. Moya X., Hueso L. E., Maccherozzi F., Tovstolytkin A. I., Podyalovskii D. I., Ducati C., Phillips L. C., Ghidini M., Hovorka O., Berger A., Vickers M. E., Defay E., Dhesi S. S., Mathur N. D. Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  films due to strain // *Nature Materials*. — 2013. — V. 12. — P. 52–58.
84. Khondabi M., Ahmadvand H., Kameli P., Amirzadeh P., Salamati H., Dasgupta P., Poddar A. Magnetocaloric and phase coexistence in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  manganites // *J. Appl. Phys.* — 2015. — V. 118. — 233908.
85. Phan The-Long, Ho T. A., Manh T. V., Dang N. T., Jung C. U., Lee B. W., Thanh T. D. Y-doped  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganites exhibiting a large magnetocaloric effect and the crossover of first-order and second-order phase transitions // *J. Appl. Phys.* — 2015. — V. 118. — 143902.
86. Daniel L. Rocco, R. Almeida Silva, A. Magnus G. Carvalho, Adelino A. Coelho, José P. Andreetta, Sergio Gama. Magnetocaloric effect of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  compound under pressure // *J. Appl. Phys.* — 2015. — V. 97. — 10M317.
87. Lu Yi, Di Nai-li, Guang-jun Wang, Qing-an Li, Zhao-hua Cheng. Low-field-induced magnetic entropy change in single-crystal  $\text{Nd}_{0.47}\text{Sr}_{0.53}\text{MnO}_3$  // *IOP Publishing Ltd Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2004. — V. 16, N. 16. — P. 243-246.
88. Гамзатов А. Г. , Батдалов А. Б. , Алиев А. М. , Ханов Л. Н., Ахмадванд Х., Саламати Х., Камели П. Магнитокалорический эффект в манганитах  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  // *Письма в ЖЭТФ*. — 2010. — Т. 91, В. 7. — С. 369–371.



89. Камилов И.К., Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б., Манкевич А.С., Корсаков И.Е. Теплоемкость и магнитокалорические свойства манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, В. 4. — С. 735.
90. Гамзатов А. М. , Алиев А. Г. , Батдалов Ш. Б. и др. Магнитокалорический эффект в Ag-допированных манганитах лантана // ЖТехФ. — 2006. — Т. 32, № 11. — С. 16–21.
91. Zhang X. X., Tejada J., Xin Y., Sun G. F., Wong K. W., Bohigas X. Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$  and  $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$  bulk materials // Appl. Phys. Lett. — 1996. — V. 69. — P. 3596.
92. Bohigas X., Tejada J., del Barco E., Zhang X. X., Sales M. Tunable magnetocaloric effect in ceramic perovskites // Appl. Phys. Lett. — 1998. — V. 73. — P. 390.
93. Dhahri E., Hlil E.K., Dhahri Ah., Jemmali M., Taibi K. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  compounds with  $x = 0, 0.05$  and  $0.1$  // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — V. 618, №01. — P. 488-496.
94. Venkatesh R., Pattabiraman M., Angappane S., Rangarajan G., Sethupathi K., Karatha Jessy, Fecioru-Morariu M., Ghadimi R. M., Guntherodt G. Complex ferromagnetic state and magnetocaloric effect in single crystalline  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  // Phys. Rev. B. — 2007. — V. 75. — 224415.
95. Bau L.V., An. N.M. Critical Parameters and Magnetocaloric Effect of the  $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{Mn}_{0.9750}\text{Pd}_{0.025}\text{O}_3$  Compound // Materials Sciences and Applications. — 2014. — V. 5. — P. 857-862.
96. Karmakar S., Bose E., Taran S., Chaudhuri B. K., Sun C. P., Yang H. D. Magnetocaloric effect in charge ordered  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  manganite // J. Appl. Phys. — 2008. — V. 103. — 023901.
97. Rostamnejadi A., Venkatesan M., Kameli P., Coey J. M. D. Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  manganite above room temperature // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2011. — V. 323, N. 16. — P. 2214-2218.

98. Aparnadevi M., Mahendiran R. Effect of Europium doping on magnetocaloric effect in  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  // *Integrated Ferroelectrics*. — 2013. — V. 142, N. 1 – P. 1-6.
99. Das K., Das I. Giant enhancement of magnetocaloric effect at room temperature by the formation of nanoparticle of  $\text{La}_{0.48}\text{Ca}_{0.52}\text{MnO}_3$  compound // *J. Appl. Phys.* — 2016. — V. 119. — 093903.
100. Lu W. J., Luo X., Hao C. Y., Song W. H., Sun Y. P. Magnetocaloric effect and Griffiths-like phase in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — V. 104, Iss. 11. — P. 104.
101. Алиев А. М., Батдалов А. Б., Калитка В. С. Магнитокалорические свойства манганитов в переменных магнитных полях // *Письма в ЖЭТФ*. — 2009. — Т. 90, В. 10. — С. 736–739.
102. Demin R.V., Koroleva L.I. Influence of the magnetic two-phase state on the magnetocaloric effect in manganites // *Phys. Lett. A*. — 2003. — V. 317. — P. 140-143.
103. Королева Л.И., Защиринский Д.М., Морозов А.С., Шимчак Р. Магнитокалорический эффект в манганитах // *ЖЭТФ*. — 2012. — Т. 142, В. 4. — С. 738.
104. Koroleva L.I., Szymczak R. Ferromagnetic–antiferromagnetic state in manganites // *J. Phys. Chem. Solids*. — 2003. — V. 64. — С. 1565-1568.
105. Tishin A.M. Magnetocaloric effect in the vicinity of magnetic phase transitions // Elsevier Science B.V.: *Handbook of Magnetic Materials*. — 1999. — V. 12, ch. 4. —P. 436.
106. Balbashov A.M., Egorov S.K. Apparatus for growth of single crystals of oxide compounds by floating zone melting with radiation heating // *J. Cryst. Growth*. — 1981. — V. 52. — P. 498–504.
107. Kasuya T., Yanase A., Takeda T. Stability condition for the paramagnetic polaron in paramagnetic semiconductor // *Solid state communications*. — 1970. — V. 8, N. 19. — P. 1543-1546.

108. Знаменский Б. В., Факидов И. Г. Намагниченность и магнитокалорический эффект поликристаллического сплава  $\text{Cu} + 22.8 \text{ ат.}\% \text{ Mn}$  // ФММ. — 1962. — Т. 13. — С. 312.
109. Nakajima T., Ueda Y. Novel structures and electromagnetic properties of the A-site-ordered/disordered manganites  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6/\text{R}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  (R = Y and rare earth elements) // Journal of Physics: Condens. Matter. — 2004. — V. 16. — P. S573–S583.
110. Dunaevski S. M., Malyshev A. L., Trunov V. A., Popov V. V. Colossal magnetoresistance of the  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  system // Phys. Solid State. — 1997. — V. 39, N. 10. — P. 1636-1637.
111. Алиев А.М., Абдулвагидов Ш.Б., Батдалов А.Б., Камилов И.К., Горбенко О.Ю., Амеличев В.А. Теплоемкость и электросопротивление  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в полях до 26 кЭ // Письма в ЖЭТФ. — 2000. — Т. 72. — С. 668.