УДК 537.9 Краткое сообщение

Термоэдс магниторезистивных композитов на основе $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ Ю.В. Кабиров 1 , А.А. Утоплов 1 , Н.В. Лянгузов 1 , Е.Н. Сидоренко 1 , Н.В. Пруцакова 2 , Е.В. Чебанова 2

¹ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
344006, Россия, Ростовская область, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42
²ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»
344000, Россия, Ростовская область, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1
shpilevay@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.164

Аннотация: В работе проведены исследования зависимости магниторезистивности и коэффициента Зеебека композитного магниторезистивного состава вблизи порога перколяции $80\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/20\%GeO_2$, от напряженности постоянного магнитного поля до 3,8 кЭ и температуры в диапазоне от 25°C до 150°C. Образцы $80\% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/20\% GeO_2$ имеют *p*-тип проводимости, положительный коэффициента Зеебека и диэлектрический характер изменения электрического сопротивления от температуры. Энергия активации таких составов около 0,35 эВ. Магниторезистивность такого состава уменьшается с увеличением разности температур горячего и холодного краев и исчезает в области температур фазового перехода 90°C. Установлено, что в постоянном внешнем магнитном поле напряженностью 3,8 кЭ наблюдается уменьшение коэффициента Зеебека составов $80\% La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/20\% GeO_2$ на 11% при разности температур 10 К. Зависимость коэффициента Зеебека от магнитного поля с увеличением температуры горячего края уменьшается и также исчезает в области температур 90°C, что связано с фазовым ферромагнетик-парамагнетик манганита лантана $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ подавлением спин-зависимого туннелирования электронов.

Ключевые слова: коэффициент Зеебека, магниторезистивный композит, постоянное магнитное поле, манганит лантана-стронция, перколяция.

1. Введение

Керамические композитные материалы типа ферромагнетик/неферромагнетик, синтезированные вблизи порога перколяции, могут проявлять магниторезистивность (МР) – изменение электрического сопротивления во внешнем постоянном магнитном поле. Магниторезистивность таких неупорядоченных материалов, состоящих из поликристаллического компонента – ферромагнетика, например, манганит лантана-стронция $La_{07}Sr_{03}MnO_3$ (LSMO) и второго компонента в состоянии, близком к аморфному — расплава оксида германия, GeO_2 , связана со спинзависимым межгранульным туннелированием электронов в постоянном магнитном поле [1-3]. Важно отметить изотропность магниторезистивного эффекта в таких составах.

С другой стороны, в полупроводящих средах и неупорядоченных материалах при разности температур двух сторон образца наблюдается термоэлектрический эффект [4, 5]. Появление термоэдс в неупорядоченных материалах обычно связывают с диффузией электронов

от горячего края к холодному, а также с фононным увлечением электронов [4, 5]. Следует отметить, что во многих работах исследуется термоэдс твердых растворов манганитов в ферромагнитной фазе, особенно вблизи фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик (ФМ-ПМ) и при высокой температуре [6-9]. Композитные составы $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/20\%GeO_2$, синтезированные вблизи порога перколяции, проявляют значительную туннельную магниторезистивность. Об этом свидетельствует тот факт, что наивысшие величины МР проявляются именно вблизи порога протекания. Скорее всего, при комнатной температуре, вдали от фазового перехода ФМ-ПМ, который наблюдается при 360 K для $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$, эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) не проявляется и его учет не является необходимым, в отличие от мнения авторов работы [10].

Композитные проявляющие составы, туннельную магниторезистивность, представляют интерес для нового направления так называемой термоспинтроники. В ферромагнетике при рассеянии спин-поляризованных электронов наблюдаются такие эффекты, спиновый эффект Зеебека и Холла, в том числе и обратный спиновый эффект Холла [11-14]. Эти явления обсуждаются в научной литературе, и, по-видимому, решающую роль в таких кинетических эффектах при движении носителей заряда имеет их спиновая поляризация. В статье [6] показано резкое возрастание величин удельного коэффициента Зеебека (S) вблизи фазового (120 K) перехода одного из манганитов $Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ – до 1042 мкВ/($K \times cm^3$) и зависимость S от объема образца. Авторы связывают гигантскую величину S с суммарным вкладом примесных ферронов. В работах [7, 8] отслеживается смена знака S в манганитах $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ $(x = 0.2; 0.3), La_{(1-x)}A_xMnO_3$ (A = Sr, Ba, Pb, Ca) вблизи фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик.

Выше перехода ФМ-ПМ в манганите $La_{(1-x)}Ba_xMnO_3$ (0,02 < x < 0,35) знак коэффициента Зеебека, связанный, отмечается отрицательный вероятно, электронным ТИПОМ проводимости [9]. Зависимости коэффициента Зеебека от температуры связываются при существованием поляронов и магнонов в этих сильно коррелированных электронных системах. Целью нашей работы является установление возможности управления величиной коэффициента Зеебека и влияния фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик в *LSMO* $80\% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 / 20\% GeO_2$ температурные композита на зависимости термоэдс и электрического сопротивления.

2. Методика эксперимента и описание результатов

Композиты $80\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / $20\%GeO_2$ (% масс.) приготовлены по

технологии работы [3]. Там же представлена полевая зависимость магниторезистивности (MP) этого состава. Магниторезистивность MP композитов рассчитывалась по формуле:

$$MP = \Delta R / R(H), \tag{1}$$

где $\Delta R = R(H) - R(0)$, R(H) — сопротивление образца в постоянном магнитном поле, R(0) — сопротивление образца без постоянного магнитного поля. Композиты имеют цилиндрическую форму диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Электроды наненсены методом вжигания серебра с помощью реакции восстановления нитрата серебра при температуре 550°С. Методика измерений технически описана в нашей работе [10], с тем отличием, что вся установка помещена в постоянное магнитное поле электромагнита. Температурная зависимость магниторезистивности состава $80\% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/20\% GeO_2$ показана на рис. 1. При этом по оси < x > отложена разность температур между холодным и горячим краями образца. Температура холодного края $t_0 = 30$ °С.

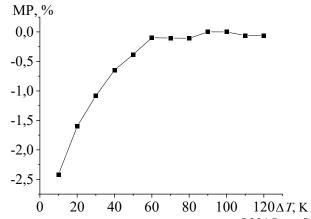


Рис. 1. Зависимость магниторезистивности композита $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ / $20\%GeO_2$ от разности температур между горячим и холодным краями образца в постоянном магнитном поле 3,8 к Θ .

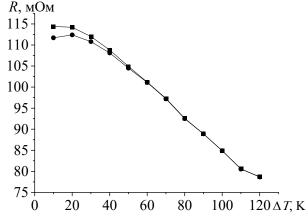


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления композита $80\% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ / $20\% GeO_2$ от разности температур горячего и холодного края, • – в постоянном магнитном поле 3,8 кЭ, \blacksquare – без внешнего магнитного поля.

После фазового перехода вблизи 90° С магниторезистивность, наблюдаемая в ферромагнитной фазе *LSMO* состава $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ / $20\%GeO_2$, исчезает. Это связано с исчезновением возможности спин-зависимого туннелирования носителей заряда после фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик.

На рис. 2 представлена зависимость электрического сопротивления образца от разности температур горячего и холодного краев. Характер поведения термоэдс во внешнем магнитном поле и без него в зависимости от разности температур показан на рис. 3.

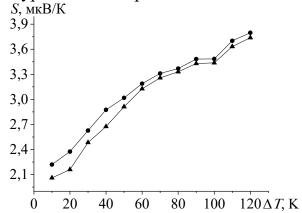


Рис. 3. Зависимость коэффициента Зеебека от разности температур для состава $80\% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ / $20\% GeO_2$ во внешнем постоянном магнитном поле (\bullet) и без него (\triangle).

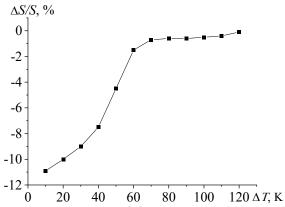


Рис. 4. Зависимость относительного коэффициента Зеебека, или магнитотермоэдс, от разности температур для состава $80\% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ / $20\% GeO_2$.

Следует отметить отсутствие особенностей зависимости S от разницы температур, в отличие от работ [7, 8]. Это связано с тем, что в наших составах в эффекте магниторезистивности участвуют лишь поляризованные по спину электроны в ферромагнитной фазе LSMO. Уменьшение коэффициента Зеебека в постоянном магнитном поле связано с уменьшением электрического сопротивления, а значит с увеличением плотности носителей заряда. Как видно из зависимости относительного изменения коэффициента Зеебека $\Delta S/S$ от разности температур на образце (по терминологии работы [6] — магнитотермоэдс), уменьшение $\Delta S/S$ с

ростом температуры происходит достаточно плавно, см. рис. 4, как и изменение сопротивления образцов, см. рис. 2, что характеризует переход в парамагнитную фазу *LSMO* как фазовый переход второго рода, с наличием фазы Гриффитса, то есть выше температуры Кюри в манганите имеются неупорядоченные ферромагнитные кластеры [15, 16].

На плавность изменений этих характеристик, вероятно, влияет и разброс размеров кристаллитов *LSMO* в композите [3].

Зависимость $\Delta S / S$ от разницы температур (до фазового перехода) можно описать эмпирической формулой (2):

$$\frac{\Delta S}{S} = k_0 \times (t_1 - t_0)^3 - b \,, \tag{2}$$

где t_1 и t_0 — температуры горячего и холодного краев соответственно, k_0 и b — нормировочные константы, равные соответственно $4,2\cdot 10^{-5}$ и 13.

3. Заключение

Таким образом, в магниторезистивных образцах стеклокомпозитов $80\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ / $20\%GeO_2$, синтезированных вблизи порога перколяции, установлена зависимость термоэдс от температуры (до и после фазового перехода ФМ-ПМ), и от наличия постоянного магнитного поля. Относительное изменение коэффициента Зеебека (магнитотермоэдс) от разности температур горячего и холодного краев достигает 11% в магнитном поле 3,8 кЭ. Спин-зависимое туннелирование в магнитном поле влияет на величину коэффициента Зеебека и дает возможность для его управления до температуры фазового перехода LSMO ферромагнетик-парамагнетик.

Библиографический список:

- 1. **Гриднев, С.А.** Нелинейные явления в нано и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. М.: Бином, 2012. 352 с.
- 2. **Волков, Н.В.** Магнитные туннельные структуры на основе манганитов / Н.В. Волков // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. Вып. 3. С. 263-285. DOI: 10.3367/UFNr.0182.201203b.0263.
- 3. **Кабиров, Ю.В.** Отрицательная магниторезистивность композитной керамики $(1-x)La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/x(GeO_2,\ Li_4P_2O_7)$ / Ю.В. Кабиров, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов и др. // Письма в журнал технической физики. $-2016.-T.\ 42.-$ Вып. 6.- С. 1-5.
- 4. **Иоффе, А.Ф.** Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе. М.: Л. АН СССР, 1956. 104 с.
- 5. **Гриднев, С.А.** Перспективные термоэлектрические материалы / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, А.С. Шуваев // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 1-2 (118). С. 117-125.
- 6. **Королёва, Л.И.** 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 / Л.И. Королёва, И.К. Баташев, А.С. Морозов и др. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. Вып. 2. С. 228-233. DOI: 10.21883/JTF.2018.02.45413.2358.
- 7. **Salazar, D.D.** Thermopower and electrical resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.2, 0.3): effect of nanostructure on small polaron transport / D. Salazar, D. Arias, O.J. Dura et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 583. P. 141-144. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.106.
- 8. Mandal, P. Temperature and doping dependence of the thermopower in LaMnO₃ / P. Mandal // Physical

Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2024. — Вып. 16

- Review B. 2000. V. 61. I. 21. P. 14675-14680. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14675.
- 9. **Kozhevnikov, V.L.** High-temperature thermopower and conductivity of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ (0.02 \leq x \leq 0.35) / V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, E.B. Mitberg et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2003. V. 172. I. 1. P. 1-5. DOI: 10.1016/S0022-4596(03)00050-1.
- 10. **Kabirov, Yu.V.** Termoelectric properties of CuO-LiCoO₂-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ composition materials / Yu.V. Kabirov, M.V. Belokobylsky, V.R. Popov et al. // Письма о материалах. 2023. Т. 13. № 2. С. 153-157. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-2-153-157.
- 11. **Васильев, А.В.** Оценка туннельного магнитосопротивления в композитах манганит ПММА / А.В. Васильев, А.А. Елисеев, Е.О. Анохин, Л.А. Трусов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. Вып. 5. С. 39-45.
- 12. **Wu, B.W.** Longitudinal spin Seebeck effect in a half-metallic $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ film / B.W. Wu, G.Y. Luo, J.G. Lin, S.Y. Huang // Physical Review B. -2017. V. 96. -I. 6. -P. 060402-1-060402-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.060402.
- 13. **Uchida, K.** Observation of the spin Seebeck effect / K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii et al. // Nature. 2008. V. 455. P. 778-781. DOI: 10.1038/nature07321.
- 14. **Saitoh, E**. Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect / E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, G. Tatara // Applied Physics Letters. 2006. V. 88. I. 18. P. 182509-1-182509-3. DOI: 10.1063/1.2199473.
- 15. **Ritsmann**, U. Magnetic field control of the spin Seebeck effect / U. Ritzmann, D. Hinzke, A. Kehlberger et al. // Physical Review B. 2015. V. 92. I. 17. P. 174411-1-174411-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.174411.
- 16. **Самошкина, Ю.Э.** Определение области существования фазы, подобной фазе Гриффитса, в пленках $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3/YSZ$ / Ю.Э. Самошкина, М.В. Рауцкий, Е.А. Степанова и др. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2017. Т. 152. Вып. 6. С. 1279-1285. DOI: 10.7868/S0044451017120136.

References:

- 1. Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Stogney O.V. *Nelinejnye yavleniya v nano i mikrogeterogennykh sistemakh* [Nonlinear phenomena in nano- and microheterogeneous systems]. Moscow, Binom Publ., 2012, 352 p. (In Russian).
- 2. Volkov N.V. Spintronics: manganite-based magnetic tunnel structures, *Physics-Uspekhi*, 2012, vol. 55, no. 3, pp. 250-269. DOI: 10.3367/UFNr.0182.201203b.0263. (In Russian).
- 3. Kabirov Yu.V., Bogatin A.S., Lyanguzov N.V. et al. Negative magnetoresistance of composite ceramics $(1-x)La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/x(GeO_2, Li_4P_2O_7)$, *Technical Physics Letters*, 2016, vol. 42, issue 3, pp. 278-279. DOI: 10.1134/S1063785016030214.
- 4. Ioffe A.F. *Poluprovodnikovye termoelementy* [Semiconductor thermoelements]. Moscow, Leningrad,. Academy of Sciences of the USSR Publ., 1956, 104 p. (In Russian).
- 5. Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Makagonov V.A., Shuvaev A.S. Perspektivnye termoelektricheskie materialy [Promising thermoelectric materials] *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [*Alternative Energy and Ecology*], 2013, no. 1-2 (118), pp. 117-125. (In Russian).
- 6. Koroleva L.I., Batashev I.K., Morozov A.S. et al. Relation of giant thermo-EMF, magnetothermo-EMF, magnetoresistance, and magnetization to magnetic impurity states in manganites $Nd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ and $Sm_{(1-x)}Sr_xMnO_3$, *Technical Physics*, 2018, vol. 88, issue 2, pp. 228-233. DOI: 10.1134/S1063784218020202.
- 7. Salazar D., Arias D., Dura O.J. et al. Thermopower and electrical resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.2, 0.3): effect of nanostructure on small polaron transport, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 583, pp. 141-144. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.106.
- 8. Mandal P. Temperature and doping dependence of the thermopower in LaMnO₃, *Physical Review B*, 2000, vol. 61, issue 21, pp. 14675-14680. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14675.
- 9. Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A., Mitberg E.B et al. High-temperature thermopower and conductivity of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ (0.02 \leq x \leq 0.35), *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, vol. 172, issue 1, pp. 1-5. DOI: 10.1016/S0022-4596(03)00050-1.
- 10. Kabirov Yu.V., Belokobylsky M.V., Popov V.R. et al. Termoelectric properties of CuO-LiCoO₂-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, *Letters on Materials*, 2023, vol. 1, no. 2, pp. 153-157. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-2-153-157.
- 11. Vasiliev A.V., Eliseev A.A., Anokhin E.O., Trusov L.A. Otsenka tunnel'nogo magnitosoprotivleniya v kompozitakh manganit PMMA [The evaluation of the tunneling magnetoresistance manganite PMMA composites], Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2013, issue 5, pp. 39-45. (In Russian).

Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2024. — Вып. 16

- 12. Wu B.W., Luo G.Y., Lin J.G., Huang S.Y. Longitudinal spin Seebeck effect in a half-metallic La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ film, *Physical Review B*, 2017, vol. 96, issue 6, pp 060402-1-060402-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.060402.
- 13. Uchida K., Takahashi S., Harii K. et al. Observation of the spin Seebeck effect, *Nature*, 2008, vol. 455, pp. 778-781. DOI: 10.1038/nature07321.
- 14. Saitoh E., Ueda M., Miyajima H., Tatara G. Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect, *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 88, issue 18, pp. 182509-1-182509-3. DOI: 10.1063/1.2199473.
- 15. Ritzmann U., Hinzke D., Kehlberger A. et al. Magnetic field control of the spin Seebeck effect, *Physical Review B*, 2015, vol. 92, issue 17, pp. 174411-1-174411-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.174411.
- 16. Samoshkina Y.E., Rautskii M.V., Stepanovaet E.A. al. Determination of the existence region of a Griffith-like phase in $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3/YSZ$ films, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2017, vol. 125, issue 6, pp. 1090-1095. DOI: 10.1134/S106377611712007X.

Short Communication

Thermopower of magnetoresistive composites based on La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃

Yu.V. Kabirov¹, A.A. Utoplov¹, N.V. Lyanguzov¹, E.N. Sidorenko¹, N.V. Prutsakova², E.V. Chebanova²

¹Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia ²Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.164

Abstract: The paper studies the dependence of the magnetoresistance and Seebeck coefficient of the magnetoresistive composition percolation near the 80%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/20%GeO₂ on the constant magnetic field strength up to 3,8 kOe and temperature in the range from 25°C to 150°C. The $80\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/20\%GeO_2$ samples have the p-type conductivity, a the positive sign of the Seebeck coefficient and a dielectric character of the change in the electrical resistance with temperature. The activation energy of such compositions is of about 0.35 eV. The magnetoresistance of such a composition decreases with an increase in the temperature difference between the hot and cold edges and disappears in the region of the phase transition temperatures of 90°C. It was found that in a constant external magnetic field of 3,8 kOe, a decrease in the Seebeck coefficient of the $80\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/20\%GeO_2$ compositions by 11% is observed at a temperature difference of 10 K. The dependence of the Seebeck coefficient on the magnetic field decreases with an increase in the hot edge temperature and also disappears in the temperature range of 90°C, which is associated with the ferromagnetic-paramagnetic phase transition of lanthanum manganite $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and the suppression of spin-dependent electron tunneling.

Keywords: Seebeck coefficient, magnetoresistive composite, constant magnetic field, lanthanumstrontium manganite, percolation.

Кабиров Юрий Вагизович — д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Утоплов Андрей Александрович — студент 1 курса магистратуры физического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Лянгузов Николай Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры «Нанотехнология» ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Сидоренко Евгений Никифорович — к.ф.-м.н., доцент кафедры «Радиофизика» ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Пруцакова Наталья Викторовна — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»

Чебанова Елена Владимировна — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»

Yuri V. Kabirov – Dr. Sc., Professor, Department of General Physics, Southern Federal University Andrey A. Utoplov – 1st year graduate student, Department of Physics, Southern Federal University Nikolai V. Lyanguzov – Ph. D., Docent, Nanotechnology Department, Southern Federal University Evgeniy N. Sidorenko – Ph. D., Docent, Radiophysics Department, Southern Federal University Natalia V. Prutsakova – Ph. D., Docent, Physics Department, Don State Technical University Elena V. Chebanova – Ph. D., Docent, Physics Department, Don State Technical University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 30.09.2024.