



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Transport elektronowy wymuszony gradientem temperatury w wybranych spinelach chromowych

Author: Henryk Duda

Citation style: Duda Henryk. (2007). Transport elektronowy wymuszony gradientem temperatury w wybranych spinelach chromowych. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



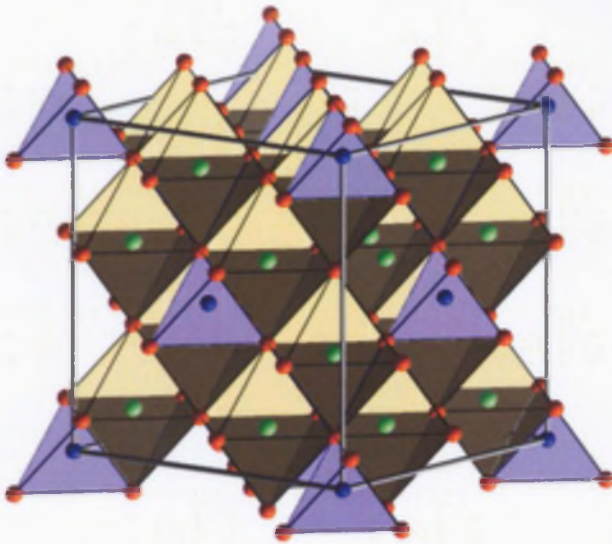
Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Henryk Duda

Transport elektronowy wymuszony gradientem temperatury w wybranych spinelach chromowych



**Transport elektronowy
wymuszony gradientem temperatury
w wybranych spinelach chromowych**



NR 2569



40 LAT
UNIwersytetu
Śląskiego

Henryk Duda

**Transport elektronowy
wymuszony gradientem temperatury
w wybranych spinelach chromowych**

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2007

Redaktor serii: Fizyka
Władysław Borgiel

Recenzenci
Tomasz Stobiecki
Wojciech Suski

Publikacja jest dostępna także w wersji internetowej:
Śląska Biblioteka Cyfrowa
www.sbc.org.pl

Spis treści

1. Wstęp	7
2. Struktura spinelu	13
3. Wybrane zjawiska transportu w fazie stałej wywołane gradientem potencjału i temperatury	15
3.1. Unoszenie fononowe (<i>phonon drag</i>)	17
3.2. Unoszenie magnonowe (<i>magnon drag</i>)	18
3.3. Zmiennozasięgowy przeskok (<i>hopping</i>)	23
3.4. Przewodnictwo polaronowe	25
4. Mechanizm transportu elektronowego w wybranych spinelach chromowych	27
4.1. Szereg stechiometryczny $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$	27
4.2. Układy $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ stechiometryczny i $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ niestechiometryczny	38
4.3. Szereg spinelowy niestechiometryczny $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$	47
4.4. Szereg spinelowy stechiometryczny $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$	54
4.5. Spinel HgCr_2Se_4 domieszkowany miedzią	58
5. Podsumowanie	62
6. Literatura	64
Summary	69
Zusammenfassung	70

1. Wstęp

Materiały o strukturze spinelowej od kilkudziesięciu lat są przedmiotem intensywnych badań prowadzonych w różnych ośrodkach naukowych. I tak w Zakładzie Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego wszechstronne badania spineli trwają już ponad trzydzieści lat. W ostatnim okresie badania spineli koncentrują się między innymi na ich właściwościach termoelektrycznych.

Zainteresowanie materiałami termoelektrycznymi spowodowane jest między innymi możliwością ich komercyjnych zastosowań. Termoelektryczność jest zjawiskiem pozwalającym na konwersję energii wewnątrz ciała stałego. Materiały termoelektryczne potrafią generować energię elektryczną bezpośrednio z ciepła lub pełnić funkcję elektrycznej pompy ciepłej. Pracującym medium w tej konwersji energii są elektrony przewodnictwa.

Postęp w konwersji energii termoelektrycznej datuje się od wczesnych lat 60., kiedy to M. Telkes [1], F. Ioffe [2, 3] i H.J. Goldsmith [4], opierając się na znajomości właściwości transportowych półprzewodników, zaproponowali zastosowanie ich jako materiałów termoelektrycznych. Odkrycia dokonane w tamtych czasach mają dominujące znaczenie także dzisiaj [5]. Stopy bazujące na Bi_2Te_3 , a w szczególności układy $[(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3]$ oraz $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [6], były i są przedmiotem intensywnych badań, dzięki którym materiały termoelektryczne są wykorzystywane w chłodziarkach i generatorach mocy [7]. Ponowny wzrost zainteresowania materiałami termoelektrycznymi spowodowany jest nie tylko poszukiwaniem materiałów o coraz większej wydajności termoelektrycznej w okolicach temperatury pokojowej do elektronicznych lodówek, klimatyzatorów i generatorów mocy, lecz także ze względu na możliwość ich przemysłowego i militarnego zastosowania. Termoelektryczne oziębianie jest jedyną przyjazną środowisku metodą stosowaną na dużą skalę w komputerach, detektorach podczerwieni, elektronice, optoelektronice i wielu innych dziedzinach. Generatorami mocy jest szczególnie zainteresowany przemysł motoryzacyjny, a głównie zamianą ciepła „odpadowego” z silników spalinowych

na energię elektryczną w samochodach nowej generacji. Jądrowe generatory termoelektryczne NASA zastosowała w sondach kosmicznych Voyager i Cassini. Szczególnie w USA wywiera się ogromną presję na poszukiwanie alternatywnych technologii, pozwalających na zamianę ciepła z naturalnych źródeł na energię elektryczną. Dla wszystkich materiałów termoelektrycznych istotna jest ich termoelektryczna wydajność, opisana termoelektrycznym współczynnikiem Z (*figure of merit*) [4]:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1.1)$$

gdzie: S — współczynnik Seebecka nazywany siłą termoelektryczną, σ — przewodnictwo elektryczne, κ — przewodnictwo termiczne.

Z zazwyczaj mnożone jest przez średnią temperaturę; w efekcie daje wartość bezwymiarową ZT . Tak zdefiniowana wydajność jest konsystentna ze współczynnikiem Carnota (określonym przez gradient temperatury). Konwencjonalne materiały termoelektryczne (większość z nich została odkryta w latach 60.) mają ograniczoną wartość ZT do około jedności w temperaturze $T = 300$ K. Od lat 70. ubiegłego wieku do tej pory nie znaleziono materiałów termoelektrycznych o wartości ZT większej od jedności, choć nie ma żadnych zarówno teoretycznych, jak i termodynamicznych ograniczeń. Wartość ZT może wzrastać w wyniku zmniejszenia sieciowego przewodnictwa cieplnego κ_L lub w efekcie wzrostu zarówno współczynnika S , jak i przewodnictwa elektrycznego σ . Jednakże σ jest związane z elektronowym termicznym przewodnictwem κ_E za pomocą relacji Wiedemanna—Franza i stosunek ten zasadniczo jest stały w danej temperaturze.

Wielkość $S^2\sigma$, która często nazywana jest „współczynnikiem mocy”, jest optymalna dla zdegenerowanych (silnie domieszkowanych) półprzewodników z koncentracją nośników $n \approx 10^{19} \text{cm}^{-3}$ i wartością współczynnika Seebecka $S \approx 170 \mu\text{V/K}$. Przewodnictwo termiczne κ tych właśnie półprzewodników jest zdominowane przez przewodzenie cieplne fononów κ_L . Mechanizm zmniejszenia κ_L przez rozcieńczanie obniża ruchliwość μ elektronów (lub dziur), co wpływa na przewodnictwo σ . Nowe nanomateriały, w szczególności kwantowo przerywane supersieci, charakteryzują się wartościami $ZT = 2$ w 300 K i $ZT = 3$ w 450 K [8]. Wartość $ZT = 3$ jest bliska wartości wydajności urządzeń mechanicznych [9], a zatem pozwala na zastosowanie materiałów termoelektrycznych na szeroką skalę. W niskowymiarowych materiałach termoelektrycznych wprowadzenie nowego parametru, np. charakteryzującego długość d materiału, zmniejsza ograniczenia zależne od S i σ . Charakterystyczna długość d może być grubością kwantowej ściany w dwuwymiarowych układach ($2D$), długością kwantowego drutu w jednowymiarowych układach ($1D$) lub kwantową przerwą w zerowymiarowych układach ($0D$). Niskowymiarowe układy mogą redukować

sieciowe przewodnictwo ciepłe κ_L bez zbyt dużej zmiany ruchliwości nośników. Jest to możliwe, ponieważ struktura wzbudzeń fononowych jest zależna od rozmiarów układu. Oczekuje się także, że wartość współczynnika Seebecka winna się zwiększyć zarówno w rezultacie rozmiarowych efektów kwantowych, jak i z uwagi na możliwość filtrowania energii elektronów [10].

Poszukiwania nowych materiałów termoelektrycznych prowadzone są w różnych grupach: kompleksach siarkowców [11], skutterudytach [12, 13], stopach Heuslera [14], tlenkach metali [15], klatratkach [16, 17, 18] i pentatellurkach [19]. Jedną z podgrup siarkowców są układy o strukturze spinelu. Spinele tlenowe jako izolatory są nieprzydatne do zastosowań termoelektrycznych. Tylko kilka spośród spineli siarkowych to metale lub silnie domieszkowane półprzewodniki. Dane dotyczące ich właściwości elektrycznych zostały zebrane w tabeli 1.1 [20].

Tabela 1.1. Właściwości termoelektryczne w temperaturze pokojowej wybranych spineli siarkowych i selenowych [20]

Spinel	ρ [m Ω cm]	S [μ V/K]	ΔE_{opt} [eV]	ΔE_R [eV]	μ [cm ² /Vs]
FeCr ₂ S ₄	2*10 ⁴ — /	400		0,02—0,20	0,3
CoCr ₂ S ₄	/	—		0,01—0,30	0,2
MnCr ₂ S ₄	/	—		0,10—0,30	
ZnCr ₂ S ₄	/	—		0,60	
CdCr ₂ S ₄	/	—	1,60	0,20—0,60	
HgCr ₂ S ₄	/	—	1,40		
Ni _{0,5} Co _{0,5} Cr ₂ Se ₄	200,0	60		0,00—0,12	1,0
CuCr ₂ S ₄	0,9	16		0,03	
CuV ₂ S ₄	0,6	5			
CuTi ₂ S ₄	0,4	-12			
CuCo ₂ S ₄	0,4	13			
NiCo ₂ S ₄	0,8	-18			
CoNi ₂ S ₄	0,4	-2			
Co ₃ S ₄	0,3	5			
ZnCr ₂ Se ₄	/	—	1,30	0,30	2,0—5,0
CdCr ₂ Se ₄	/	—	1,30	0,20—0,60	5,0—50,0
HgCr ₂ Se ₄	/	—	0,84	0,40—2,00	30,0
CuCr ₂ Se ₄	0,1—0,28	16—25			<10,0
CuIr ₂ Se ₄	0,3—5,0	3			

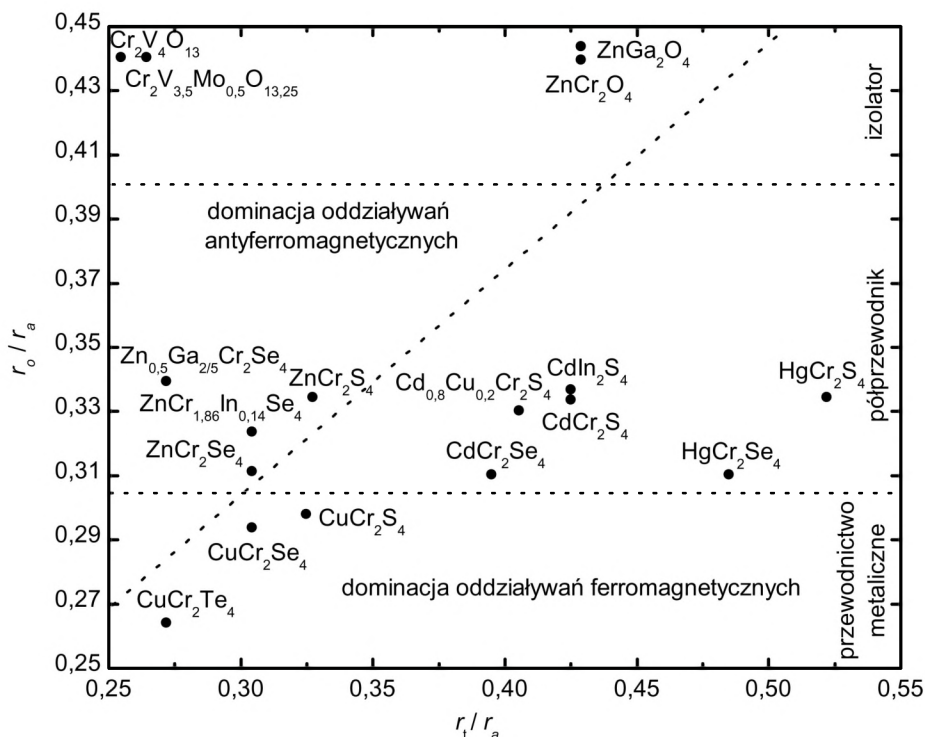
Symbolem / oznaczono izolatory.

Kryterium doboru, jakie zastosowano przy wyborze spineli, to istnienie przerwy energetycznej $\Delta E_{optical} < 2$ eV oraz wartość ruchliwości nośników prądu $\mu > 0,1$ cm²/Vs w temperaturze pokojowej. Na przykład metaliczny spinel CuCr₂S₄ w wyniku podstawiania jonów miedzi jonami żelaza tworzy stały roztwór Fe_xCu_{1-x}Cr₂S₄ o właściwościach półprzewodnikowych. Układ ten zmienia swe właściwości elektryczne wraz ze zmianą koncentracji jonów żelaza od półmetalalu typu *p*, przez typ *n*, ponownie do typu *p* [28]. W temperaturze pokojowej wartość współczynnika mocy dla tego układu wynosi około 1 μW/mK². Inne układy spinelowe typu ACr₂X₄ oparte na siarce z V, Co, Fe, Ni są w pewnym stopniu niestabilne strukturalnie, preferują bowiem strukturę Cr₃S₄ w wysokich temperaturach i podwyższonym ciśnieniu [23]; z kolei znane składy z X = Te są metalami o niskiej wartości termosiły [20]. Natomiast nadzieję roszą układy na bazie selenu (X = Se) [20, 24]. Obecnie znanych jest około 300 spineli z X = S lub Se. Wiele z tych układów zawiera przejściowy metal 3*d* jako atom A lub B. W tabeli 1.1 zostały wymienione tylko te spinele chromowe, wśród których w pierwszej fazie poszukiwano nowych materiałów termoelektrycznych [20]. Na temat każdego z tych spineli oraz ich roztworów stałych z różnymi podstawnikami istnieje bogata literatura [25—27].

Wspólną cechą rodziny spineli: ACr₂X₄ (gdzie A = Cd, Zn, Hg, Ga, Cu; X = O, S, Se, Te), ACr_{2x}B_{2-2x}X₄ (gdzie A = Cd, Zn; B = Ga, In; X = S, O) i ZnCr_{2-x}In_xSe₄, jest nie tylko to, że jony chromu Cr^{*n*+} (gdzie *n* = 2, 3, 4) charakteryzuje niezerowy moment magnetyczny, lecz także fakt, że jony te zajmują pozycje oktaedryczne. Na strukturę elektronową jonów chromu Cr^{*n*+} w tych układach oraz moment magnetyczny zlokalizowany na jonach chromu oddziałuje wiele czynników.

Jeśli pozycje tetraedryczne w idealnym kryształ (bez defektów) zajmowane są przez jon dwuwartościowy, to jony chromu zajmujące pozycje oktaedryczne są w konfiguracji Cr³⁺ (*t*_{2g}³). Wszystkie magnetyczne momenty zlokalizowane są na tych jonach i wynoszą 3 μ_B/jon [29, 30]. Obecność defektów w podukładzie anionowym powoduje, że pewna liczba jonów chromu Cr³⁺ (*t*_{2g}³) zmienia swą konfigurację na jony chromu Cr²⁺ (*t*_{2g}³*e*_g¹). Wartość momentu magnetycznego zlokalizowanego na jonach chromu Cr²⁺ jest równa 4 μ_B/jon [29, 30].

W przypadku zamiany dwuwartościowych jonów z pozycji tetraedrycznych w jony jednowartościowe (podukład anionowy bez defektów) w podukładzie oktaedrycznym pewna liczba jonów chromu Cr³⁺ zmienia konfigurację na jony Cr⁴⁺ (*t*_{2g}²). W tym przypadku magnetyczny moment zlokalizowany na jonach chromu Cr⁴⁺ jest równy 2 μ_B/jon. Ten sam efekt może być spowodowany także obecnością wakansji kationowych w podukładzie tetraedrycznym [29, 30]. Z tego też względu w tym przypadku mamy mieszaną walencyjność jonów chromu (Cr³⁺—Cr⁴⁺), której rezultatem jest obecność zdelokalizowanych momentów magnetycznych elektronów skaczących pomiędzy jonami chromu Cr³⁺ a jonami chromu Cr⁴⁺.



Rys. 1.1. Diagram fazowy wybranych spineli chromowych [32]:

Czarne kółka oznaczają zarówno graniczne składy, jak i stałe roztwory z największą możliwą koncentracją podstawników, r_o — promień luki oktaedrycznej, r_t — promień luki tetraedrycznej, r_a — promień anionu

Zatem każda z tych konfiguracji jonów chromu połączona jest z inną wartością momentu magnetycznego zlokalizowanego na nich. Co więcej, ich promień jonowy r_{Cr} zmienia się zarówno z ich konfiguracją elektronową, jak i z liczbą koordynacyjną. Zmiana jest wyraźna, gdyż promień jonowy r_{Cr} dla jonu chromu Cr^{2+} zmniejsza się z 73 pm do 55 pm dla jonu chromu Cr^{4+} [31] i ma wpływ na stosunek promieni jonowych kationów i anionów. Fakt ten znajduje także odzwierciedlenie w ich właściwościach elektrycznych i magnetycznych [32] (rys. 1.1).

Zaprezentowana charakterystyka spineli ogranicza się do opisu badań, których celem było określenie parametrów decydujących o potencjalnym wykorzystaniu układów spinelowych jako materiałów termoelektrycznych, bez podania głębszej analizy zjawisk zachodzących w materiale. W tej pracy uwagę skupiono natomiast na udziale różnych mechanizmów odpowiedzialnych za transport elektronowy wymuszony gradientem temperatury w szerokim przedziale temperatur. Przeanalizowano zjawisko dyfuzji, unoszenie fononowe związane

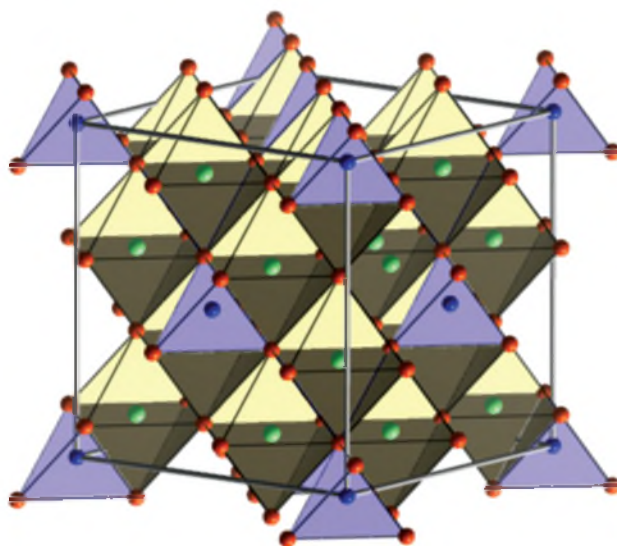
z przekazem pędu fononu do gazu elektronowego, unoszenie magnonowe związane z przekazem pędu magnonu do gazu elektronowego oraz mechanizm połączony z przeskokiem elektronu między stanami zlokalizowanymi w przerwie energetycznej, zwany w literaturze angielskiej hoppingiem. Do analizy tej włączony jest też polaronowy mechanizm przewodnictwa, którego kryterium ma silne umocowanie w zależności temperaturowej termosiły. Z uwagi na fakt, że transport elektronowy w spinelach ma miejsce między innymi w paśmie mieszanej walencyjności, wykonano badania XANES i EXAFS, mające na celu określenie lokalnej struktury krystalicznej i elektronowej.

W niniejszej pracy skoncentrowano uwagę na badaniach następujących układów: $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ [35—37], $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ [38—40], $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ [41], $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ [42, 43] oraz $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ [44]. Wszystkie badane monokryształy zostały otrzymane metodą transportu chemicznego w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Jako materiałów wyjściowych użyto odpowiednio selenków: ZnSe, CuSe, HgSe, NiSe, CdSe, Sb_2Se_3 , Ga_2Se_3 , oraz bezwodnego nośnika transportu CrCl_3 . Chemiczną analizę składu monokryształów wykonano mikrosondą rentgenowską (EDAX PV9800 i JOEL 783). Parametry sieciowe monokryształów badanych szeregów spinelowych wyznaczono za pomocą dyfraktometru czterokołowego Kuma KM4 z kamerą CCD (promieniowanie MoK_α , grafitowy monochromator). W trakcie udoładniania struktury korzystano z programu SHELXL-93. Zasadnicze rezultaty badań zostały opublikowane w pracach [35—44].

W pracach [35—37] zaprezentowano właściwości elektryczne oraz dyskusję na ich temat zgodnie z polaronowym mechanizmem przewodnictwa. Z kolei w pracach [38—43] przedstawiono i omówiono wpływ wybranych podstawników kationowych na transport elektronowy. Prace [39—42, 44] zawierają dane doświadczalne pomiarów termosiły, a także analizę jej składowych w kontekście ich właściwości magnetycznych oraz niestechiometrii i zdefektowania struktury spinelowej, między innymi na podstawie zależności, którą zaproponowali M. Matoba, S. Anzai i A. Fujimori, zmodyfikowanej o człon magnonowy.

2. Struktura spinelu

Jedną z podgrup, w której także prowadzone są poszukiwania nowych materiałów termoelektrycznych, są półprzewodniki magnetyczne o strukturze spinelu [20]. Struktura spinelu typu AB_2X_4 (rys. 2.1) charakteryzuje się komórką regularną ściennie centrowaną (grupa przestrzenna O_h^7 — $Fd\bar{3}m$, grupa punktowa $m\bar{3}m$), zbudowaną z jonów siarkowca X oraz jonów metalu A, zajmujących $1/8$ pozycji tetraedrycznych, i jonów metalu B, które zajmują $1/2$ pozycji oktaedrycznych. Dzięki temu otrzymujemy dwa różne podukłady w strukturze spinelu.



Rys. 2.1. Komórka elementarna spinelu:

Atomy anionów przedstawione są za pomocą czerwonych kul. W centrum zaciemnionych tetraedrów oraz narożach sześcianu znajdują się jony metalu A, natomiast jony metalu B — w centrum zaciemnionych oktaedrów

Rozkład kationów w komórce elementarnej można opisać ogólną formułą chemiczną $(A_{1-x}B_x)(A_xB_{2-x})X_4$. Gdy $x = 0$ (spinel normalny), wszystkie kationy A zajmują pozycje tetraedryczne, a wszystkie kationy B — pozycje oktaedryczne. W przypadku gdy $x = 1$ (spinel odwrócony), wszystkie kationy A oraz połowa kationów B zajmują pozycje oktaedryczne, natomiast druga połowa kationów B — pozycje tetraedryczne. Gdy $0 < x < 1$, jest to spinel mieszany.

Relatywnie duża liczba koordynacyjna (6) atomów B w tej strukturze może sprzyjać niskiej przewodności termicznej [21]. Duży parametr sieciowy (około 10 Å), duża liczba wakansji oktaedrycznych powinny redukować przewodnictwo termiczne przez wzrost rozpraszania fononów. Wielodolinowa struktura elektronowa skojarzona ze strukturą regularną może być przyczyną zwiększonej termosiły [22] już w okolicy temperatur pokojowych.

3. Wybrane zjawiska transportu w fazie stałej wywołane gradientem potencjału i temperatury

Zjawisko Seebecka związane jest z powstaniem w materiale siły elektromotorycznej (EMF) w odpowiedzi na różnicę temperatur między określonymi jego punktami. Stosunek EMF do różnicy temperatur ΔT definiuje współczynnik Seebecka S . W większości przypadków pomiar termosiły ogranicza się do określenia rodzaju nośników większościowych w danym materiale. Wyniki te jednak nie zawsze są zgodne z pomiarami zjawiska Halla. Interpretacja zależności temperaturowych termosiły, poza kilkoma prostymi przypadkami, nie jest łatwa, stąd niechęć wielu eksperymentatorów do głębszej analizy temperaturowych zależności, mimo że temperaturowe przebiegi są źródłem informacji na temat struktury elektronowej badanego materiału.

Współczynnik Seebecka to fundamentalna wielkość opisująca transport elektronowy. W szczególności S jest miarą entropii na jednostkowy ładunek transportowanej przez nośniki prądu. Ponieważ współczynnik Seebecka jest wielkością ściśle związaną z: nośnikami prądu oddziaływanymi między sobą, z fononami, z lokalnymi momentami magnetycznymi, informację o tych oddziaływaniach można otrzymać, badając jego zależności od gęstości nośników, temperatury, pola magnetycznego itp.

Opierając się na liniowym równaniu transportu Boltzmann'a, można otrzymać następujące wyrażenia na przewodnictwo elektryczne σ , siłę termoelektryczną S oraz przewodnictwo cieplne κ [7, 45, 46]:

$$\sigma = e^2 K_0, \quad (3.1a)$$

$$S = \frac{1}{eT} K_1 K_0^{-1}, \quad (3.1b)$$

$$\kappa = \frac{1}{T} K_2. \quad (3.1c)$$

Występujące w przytoczonych równaniach współczynniki kinetyczne K_n są zdefiniowane następująco:

$$K_n = \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon, T) (\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\delta f^0}{\delta \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (3.2a)$$

$$\omega(\varepsilon, T) = \frac{1}{12\pi^3 \hbar} \oint \tau V V \frac{dS}{|V|}, \quad (3.2b)$$

gdzie: τ — czas relaksacji, V — prędkość, μ — potencjał elektrochemiczny, ε — energia elektronów, f^0 — funkcja rozkładu Fermiego—Diraca.

Całka w wyrażeniu (3.2b) wzięta jest po powierzchni stałej energii w przestrzeni pędu elektronu. Wyrażenia te mają ogólną postać i mogą być użyte zarówno do opisu właściwości transportowych półprzewodników, jak i metali. Obszar ich poprawności ograniczony jest zakresem stosowalności obu zlinearyzowanych równań transportu Boltzmann, które w przypadku metali mogą być rozważane jako w pełni zamienne między sobą. W metalach i silnie domieszkowanych półprzewodnikach gaz elektronowy jest silnie zdegenerowany. Oznacza to, że funkcja $\delta f^0/\delta \varepsilon$ ma ostry pik w $\varepsilon = \mu$. W tym przypadku funkcja podcałkowa w wyrażeniu (3.2a) jest eksponencjalnie malejąca dla wszystkich energii, z wyjątkiem wąskiego obszaru wokół energii Fermiego. Rozwijając funkcję $\omega(\varepsilon, T)$ w szereg Taylora wokół $\varepsilon = \mu$ i rozważając pierwszy nieznikający czynnik, otrzymuje się następujące wyrażenia na przewodnictwo elektryczne σ , siłę termoelektryczną S i przewodnictwo cieplne κ :

$$\sigma(T) = e^2 \omega(\mu, T), \quad (3.3a)$$

$$S(T) = -\frac{\pi^2 k_B}{3|e|} T \left[\frac{1}{\omega} \frac{\delta \omega}{\delta \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu}, \quad (3.3b)$$

$$\kappa(T) = \frac{\pi^2 k_B}{3} T \omega(\mu, \varepsilon). \quad (3.3c)$$

Są to jednak tylko wyniki oparte na standardowej teorii transportu w idealnym metalu. Praktyka jest o wiele bardziej skomplikowana. Przewodnictwo $\sigma(\varepsilon)$ jest przewodnictwem uśrednionym po powierzchni stałej energii. W realnych materiałach wkłady w wielkość $\sigma(\varepsilon)$ licznych różnych części są niejednakowe i charakter wywołanej anizotropii zdominowany jest procesami rozpraszania nośników. Zależność (3.3b), nazywana zależnością Motta, opisuje zachowanie się tzw. składowej dyfuzyjnej termosiły [50, 51] (związanej z dyfuzją nośników).

3.1. Unoszenie fononowe (*phonon drag*)

Czynnikami mającym istotny wpływ na temperaturową zależność termosiły jest rozpraszanie elektronów na fononach i fononów na elektronach. Mówiąc ogólnie, wkład fononowy do termosiły jest procesem relaksacyjnym, polegającym na wymianie pędu fononu z gazem elektronowym. Zarówno w niskich, jak i wysokich temperaturach obserwuje się zmniejszanie się wartości termosiły spowodowane odpowiednio „zamrażaniem” fononów oraz anharmonicznym rozpraszaniem fonon-fonon w wysokich temperaturach. Teorię składowej fononowej termosiły rozwinął M. B a i l y n [47, 56].

Wkład do termosiły pochodzący od skwantowanych drgań sieci krystalicznej (fononów) można oszacować, korzystając z teorii Debye’a ciepła właściwego ciała stałego. Teoria Debye’a przewiduje pojawienie się pik ciepła właściwego w przedziale temperatur pomiędzy $\Theta_D/10$ a $\Theta_D/2$. Taki sam pik oczekiwany jest w przebiegu temperaturowej zależności składowej fononowej termosiły S_{fon} . Dominującym typem rozpraszania fononów w niskich temperaturach jest rozpraszanie fonon-elektron, w którym elektron przejmuje pęd fononu pochłanianego, dzięki czemu jest przez fonon unoszony (*phonon drag*). Unoszenie fononowe zatem powinno stanowić przyczynek do termosiły S_{fon} , której charakterystyczna temperaturowa zależność będzie przybierać postać [48]:

$$S_{fon} \propto \begin{cases} T^{-1} & T < \Theta_D \\ T^3 & T \ll \Theta_D \end{cases} \quad (3.4)$$

W niskich temperaturach (tj. gdy $T < \Theta_D/10$) sieciowe ciepło właściwe c_{ph} jest proporcjonalne do T^3 . Należy oczekiwać, że wkład do termosiły S_{fon} pochodzący od fononów będzie zmieniał się z temperaturą również jak T^3 [49, 50].

W wysokich temperaturach, tj. powyżej $\Theta_D/2$, dominuje rozpraszanie fonon-fonon, będące skutkiem anharmoniczności potencjału oddziaływania między jonami. Mechanizm ten powoduje, że sieciowe ciepło właściwe maleje hiperbolicznie wraz z temperaturą. Zatem wkład do termosiły pochodzący od fononów będzie zmieniał się w tym obszarze temperatur proporcjonalnie do T^{-1} [50].

Wkład fononowy do termosiły komplikuje się, jak to ma miejsce w przypadku czystych metali, jeśli w unoszeniu fononowym uwzględnimy proces przerzutu U (*umklapp process*), w którym zderzenie dwóch fononów mających ujemną wartość wektora falowego może w wyniku procesu U dać fonon o dodatniej wartości wektora falowego [45, 50]. Zderzenia elektron-fonon, w których zachodzą procesy przerzutu, również przyczyniają się do unoszenia fononowego, lecz z reguły ich wpływ jest przeciwnego znaku w porównaniu

z procesami normalnymi. W konsekwencji procesy U sprzyjają gromadzeniu się elektronów w cieplejszym końcu przewodnika, a procesy normalne N umożliwiają gromadzenie się elektronów w jego chłodniejszym końcu. Wypadkowa siła termoelektryczna jest wówczas wynikiem częściowego znoszenia się przyczynków pochodzących od procesów U i N [51].

W przypadku czystych metali na składową fononową termosiłę może się nakładać składowa związana z defektami, w efekcie doprowadzając do jej nieznacznego zniżenia [52], aczkolwiek znane są przypadki rozpraszania typu elektron-elektron niepowodujące jej zmiany lub ewentualnie przyczyniające się do jej niewielkiego wzrostu [33, 52]. Składowa związana z defektami opisana jest zależnością temperaturową $T^{1/2}$ [47]. Zależność ta pochodzi ze zmiennozasięgowego hoppingu pomiędzy zlokalizowanymi stanami elektronowymi leżącymi blisko poziomu Fermiego [53, 54].

3.2. Unoszenie magnonowe (*magnon drag*)

W materiałach magnetycznych dodatkowo powinno się uwzględnić składową magnetyczną termosiłę. Wynika to ze sprzężenia systemu fononowego z gazem elektronowym za pomocą sieci spinowej (gazu magnonowego). Sprzężenie to znane jest jako model T. K a s u y i [55]. W ferromagnetycznych metalach i ich stopach możliwe jest przeciąganie elektronów przeciwnie do kierunku gradientu temperatury ciepłym prądem magnonów, wytwarzające w ten sposób dodatkową termosiłę S_m , znaną pod nazwą unoszenia magnonowego (*magnon drag*). Istnienie *magnon drag*, analogicznego do *phonon drag*, po raz pierwszy przedyskutował M. B a i l y n [56]. Stwierdził mianowicie, że analityczne wyrażenie na S_m jest bardzo podobne do formuły na S_f (*phonon drag*), oraz że oba te efekty wyjątkowo trudno rozdzielić.

Podobnie do rozważań dotyczących unoszenia fononowego w pierwszym przybliżeniu można zapisać formułę na S_m :

$$S_m \approx c_m / 3n_0e, \quad (3.5)$$

gdzie: c_m — ciepło właściwe magnonów.

Jeśli c_m zależy od temperatury, jak $T^{3/2}$, to można oddzielić S_m od S_f , która jest proporcjonalna do T^3 . To rozdzielenie jest możliwe tylko wtedy, gdy wartość *magnon drag* jest dostatecznie duża [59, 60]. Niestety, wszystkie oszacowane na podstawie ciepła właściwego magnonów wartości S_m w metalach magnetycznych są bardzo małe. Na przykład dla niklu i żelaza w temperaturze 50 K magnonowe ciepło właściwe jest rzędu 10 mJ/(mol K), gdy ciepło sieci-

we wynosi około 2,4 J/(mol K) [61]. Zatem wartość S_m winna być 200 razy mniejsza od wartości S_f . Jednakże F.J. Blatt [62] przypisał zjawisku *magnon drag* pik na krzywej termosiły dla żelaza w 200 K. Argumentował to tym, że pik ten nie mógł być spowodowany unoszeniem fononowym, ponieważ jego wysokość nie była zależna zarówno od termicznej obróbki, jak i wprowadzonych domieszek. Ponadto zauważył, że w zakresie temperatur 15—70 K składowe termosiły zależą od temperatury jak $T^{3/2}$. *Magnon drag* może być efektem wymiany pędu magnonów z gazem elektronowym [52] pod warunkiem, że wkład magnonowy pochodzi od fal spinowych. Wkład magnonowy może być opisany za pomocą prawa Blocha [57], zgodnie z którym spontaniczne namagnesowanie zmniejsza się wraz z temperaturą, jak $T^{3/2}$, jeśli ta jest odpowiednio niska [58]. Z uwagi na ścisły związek termosiły z transportem ciepła [48] składowa magnonowa termosiły zatem powinna zmniejszać się proporcjonalnie do $T^{3/2}$ w niskich temperaturach, podobnie jak zachowuje się ciepło właściwe w ferromagnetykach Heisenberga [45]. Analogiczna zależność temperaturowa magnetycznej składowej termosiły z uwzględnieniem magnonów została wprowadzona teoretycznie do opisu transportu nośników w mezoskopowych układach powstałych z połączenia ferromagnetycznego metalu z niemagnetycznym metalem [94].

Z kolei w wysokich temperaturach przekaz nadmiaru pędu magnonów do gazu elektronowego może być ograniczony przez rozpraszanie typu: magnon-magnon, magnon-elektron, magnon-fonon, magnon-zanieczyszczenie itp. [45].

Wyraźne zwiększenie termosiły, które można przypisać unoszeniu magnonowemu, zostało zaobserwowane między innymi w antyferromagnetycznym półprzewodniku MnTe [63]. W układzie tym termosiła szybko wzrasta w przedziale temperatur od 200 K do temperatury Néela (310 K), zmieniając się od 50 $\mu\text{V/K}$ do 200 $\mu\text{V/K}$. Wielkość tego efektu spowodowana jest silnym oddziaływaniem nośników ładunku ze spinem jonów, a także tym, że w półprzewodnikach koncentracja nośników jest o wiele mniejsza aniżeli w metalach.

Półprzewodniki paramagnetyczne zawierają jony z lokalnymi momentami magnetycznymi. Nośniki prądu mogą oddziaływać z tymi momentami za pomocą dwóch typów oddziaływań wymiennych. Nośniki, które okupują jon magnetyczny, oddziaływają z lokalnym momentem magnetycznym ze stałą oddziaływania *intrasite* I . Jednocześnie oddziaływają z innymi spinami w innych miejscach przez sprzężenia nadwymienne *intersite*.

Oddziaływania zlokalizowanych nośników (*intrasite*) są wystarczająco silne, tj. $I \gg k_B T$, aby decydować o ustawieniu spinu nośników w danym położeniu. Silne oddziaływania wymienne sprawiają, że dodanie nośnika o spinie $\frac{1}{2}$ zmienia spin wypadkowy jonu magnetycznego z wartości S na $S \pm \frac{1}{2}$. Moment magnetyczny izolowanego jonu paramagnetycznego może zatem przyjąć $2S + 1$ równoważnych orientacji, natomiast obecność nośników może zmienić spinową entropię: $k_B \ln[(2S + 1 \pm 1)/(2S + 1)]$. Im większy spin jonu magnetycznego, tym

mniejszy efekt w spinowo-orientacyjnej entropii związanej z dodaniem nośnika. Dodawanie nośników do pozycji niemagnetycznych, dla których $S=0$, jest źródłem maksymalnej entropii spinowej ($k_B \ln 2$).

Wpływ oddziaływań nadwymyennych na spinowo-orientacyjną entropię związaną z nośnikami prądu jest przeciwny do wpływu oddziaływań związanych z lokalizacją (*intrasite*). Na przykład wzrost miejscowego spinu przez dodanie nośnika zwiększa siłę oddziaływań wymiennych pomiędzy pozycją zajęta a sąsiednimi pozycjami magnetycznymi. W miarę wzrostu siły oddziaływań nadwymyennych (*intersite*) nośniki mają tendencję do redukcji spinowo-orientacyjnej entropii otaczających ich pozycji. Dlatego też spinowy wkład do termosiły (współczynnika Seebecka) związany z nośnikami prądu może być opisany formułą [54, 64]:

$$S_m = \frac{k_B}{q} \left[\ln \left(\frac{2S+1 \pm 1}{2S+1} \right) \pm A \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \right], \quad (3.6)$$

gdzie: T_0 — temperatura uporządkowania magnetycznego, A — stała numeryczna.

W badanych układach spinelowych hamiltonian najważniejszych oddziaływań magnetycznych, mających istotny wpływ na zależności temperaturowe termosiły, zarazem uwzględniający dwie pierwsze strefy koordynacyjne może być zapisany następująco [41]:

$$H = H_{se} + H_{de}. \quad (3.7)$$

Poszczególne człony tego hamiltonianu mają postać:

$$H_{se} = - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j, \quad (3.8a)$$

$$H_{de} = - \frac{1}{6} z_3 z_4 \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} b_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j. \quad (3.8b)$$

Zależność (3.8a) reprezentuje oddziaływania nadwymiany typu $Cr^{n+} - Se - Cr^{m+}$ i $Cr^{n+} - Se - Se - Cr^{m+}$ z całą wymianą J_{ij} , gdzie $c_{aa} = 6$ i $c_{ab} = 12$ są liczbami najbliższych sąsiadów jonów $Cr - Cr$ znajdujących się w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej. Spiny \vec{S}_i i \vec{S}_j są traktowane jak klasyczne wektory. Zależność (3.8b) opisuje oddziaływania typu podwójnej wymiany [80] z koncentracją jonów chromu, która została znormalizowana do 1 ($z_2 + z_3 + z_4 = 1$). Parametr z_2 ma stałą wartość, ponieważ jony chromu Cr^{2+} nie

biorą udziału w oddziaływaniach podwójnej wymiany. Parametr b_{ij} jest całką przeskoku pomiędzy sąsiadami w stanach atomowych $t_{2g} |i\rangle$ i $|j\rangle$ dla sąsiadów $\langle i, j \rangle$. Współczynnik pasmowy $\approx z_2 z_3$ odpowiada prawdopodobieństwu znalezienia się atomu w stanie Cr^{3+} i jego sąsiada w stanie Cr^{4+} . Liczba $1/6$ w hamiltonianie podwójnej wymiany jest stałą w członie $\vec{S}_i \vec{S}_j$ dla spinu całkowitego równego 1 [120]. Dodatkowo przyjęto, że przeskakujące elektrony pomiędzy dwoma jonami chromu pozostają w tym samym stanie podstawowym. Ponieważ wszystkie elektrony w stanie t_{2g} są nierozróżnialne z punktu widzenia kwantowo-mechanicznego, jony chromu stanowią źródło zarówno zlokalizowanych, jak i wędrownych momentów $3d$, jeśli tylko w układzie są obecne jony Cr^{4+} . Zatem efektywne całki wymiany w hamiltonianie (3.7) dla dwóch pierwszych stref koordynacyjnych przyjmą postać:

$$J_{eff}^{aa} = J_{aa} c_{aa} + \frac{1}{6} b_{aa} c_{aa} z_3 z_4, \quad (3.9a)$$

$$J_{ef}^{ab} = J_{ab} c_{ab} + \frac{1}{6} b_{ab} c_{ab} z_3 z_4. \quad (3.9b)$$

Wartości całek J_{aa} , b_{aa} , J_{ab} , b_{ab} dla pierwszych dwóch stref koordynacyjnych wyznacza się z rozwinięcia wysokotemperaturowego podatności magnetycznej. Obliczenia są oparte na podstawowych zależnościach opisujących wkład do paramagnetycznej temperatury Curie—Weissa Θ_{CW} , pochodzący oddzielnie od mechanizmu nadwymiany i podwójnej wymiany [105]:

$$\Theta_{CW} = \Theta_{se} + \Theta_{de}, \quad (3.10)$$

gdzie: Θ_{CW} — paramagnetyczna temperatura Curie—Weissa (z eksperymentu), Θ_{se} — wkład pochodzący od oddziaływań nadwymiany do Θ_{CW} , Θ_{de} — wkład pochodzący od oddziaływań typu podwójnej wymiany. Wymienione udziały opisują zależności:

$$\Theta_{se} = \frac{2}{3} X \sum_p J_p c_p, \quad (3.11a)$$

$$\Theta_{de} = \frac{1}{6} X z_3 z_4 \sum_p b_p c_p, \quad (3.11b)$$

gdzie: $\sum_p b_p c_p = \Theta_X$,

Na przykład dla antyferromagnetyka $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ Θ_X wynosi 102 K [103], a dla ferromagnetyka CuCr_2Se_4 — 90 K [80]. $B = \sum_p b_p c_p$ jest suma-

ryczną całką przeskoku dla pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej, X zaś jest wypadkowym spinem związanym z obecnością jonów Cr^{2+} , Cr^{3+} i Cr^{4+} , opisanym formułą:

$$X = z_2 S_2(S_2 + 1) + z_3 S_3(S_3 + 1) + z_4 S_4(S_4 + 1). \quad (3.12)$$

Ostatecznie wyrażenie na Θ_{CW} będzie miało postać:

$$\Theta_{CW} = \frac{2}{3} X \Theta_X + \frac{1}{6} X z_3 z_4 B, \quad (3.13)$$

gdzie:

$$\Theta_{se} = \frac{2}{3} X \Theta_X, \quad (3.14a)$$

$$\Theta_{de} = \frac{1}{6} X z_3 z_4 B. \quad (3.14b)$$

Biorąc do obliczeń wartości Θ_{se} otrzymane z wyrażenia (3.14a) i eksperymentalne wartości temperatury Curie T_C , całki nadwymiany J_{aa} i J_{ab} dla pierwszych dwóch stref koordynacyjnych można wyliczyć, korzystając z zależności E. Hollanda i H.A. Browna [121]:

$$\Theta_{se} = 5(3J_{aa} + 18J_{ab}), \quad (3.15)$$

$$T_C = 5(J_{aa} - 2J_{ab}). \quad (3.16)$$

Natomiast całki podwójnej wymiany b_{aa} i b_{ab} można wyznaczyć z wyrażenia:

$$B = 6b_{aa} + 36b_{ab}, \quad (3.17)$$

gdzie: b_{aa} — wkład pochodzący od 6 najbliższych sąsiadów, b_{ab} — wkład pochodzący od 36 sąsiadów z drugiej strefy koordynacyjnej i z sugestii Lotgeringa [88] wyrażonej wzorem:

$$b_{aa} = 5b_{ab}. \quad (3.18)$$

Jeśli uwzględni się wszystkie opisane wcześniej czynniki mające wpływ na temperaturowe przebiegi termosily, to równanie opisujące jej przebieg ma następującą postać:

$$S(T) = DT + ET^3 + \frac{F(T/\Theta_D)^3}{G + (T/\Theta_D)^4} + HT^{1/2} + \frac{I(T/J_{\text{eff}}^{aa})^{1/2}}{K + (T/J_{\text{eff}}^{aa})^2}. \quad (3.19)$$

Pierwszy i drugi człon w wyrażeniu (3.19) to składowe dyfuzyjne (pierwszy dla $T < \Theta_D$, drugi dla $T \ll \Theta_D$), trzeci jest członem opisującym unoszenie fononowe, czwarty to składowa związana z domieszkami i defektami, ostatni zaś — składowa związana z oddziaływaniem magnetycznym, w którym J_{eff}^{aa} jest efektywną całką wymiany dla pierwszej strefy koordynacyjnej. Stałe D , E , F , G , H , I oraz K to parametry dopasowania. Równanie (3.19) jest półempiryczną formułą, którą zaproponowali M. M a t o b a, S. A n z a i i A. F u j i m o r i [53], uzupełnioną o człon uwzględniający oddziaływania magnetyczne, będący formalnie prawem Blocha. Model ten pozwolił na stosunkowo łatwe dopasowanie temperaturowych przebiegów termosiły do wybranych układów spinelowych [39—41].

3.3. Zmiennozasięgowy przeskok (*hopping*)

W doskonale uporządkowanym układzie stany elektronowe są rozciągnięte i tworzą odrębne pasma energetyczne wewnątrz przerwy energetycznej. Wprowadzenie do takiego układu rozłożonych niejednorodnie (w objętości) domieszek powoduje formowanie się ogonów rozkładów gęstości stanów, w wyniku zaburzenia krawędzi pasm przez oddziaływanie kulombowskie [65] i może prowadzić do skończonej gęstości stanów w obszarze przerwy energetycznej. W samoistnych półprzewodnikach poziom Fermiego E_F znajduje się wewnątrz przerwy energetycznej i gęstość stanów na poziomie E_F jest równa zero. Wprowadzenie domieszek niejednorodnie rozłożonych może dać skończoną gęstość stanów w E_F . Jednakże stany te są zlokalizowane i pomiędzy nimi a odrębnymi pasmami może wystąpić duża energia separacji, tworząc tzw. mobilną przerwę energetyczną E_μ między rozciągniętymi stanami powyżej i poniżej poziomu Fermiego. Często układy niejednorodne mają mobilną przerwę energetyczną i ciągły rozkład stanów energetycznych. Dodatkowo ze wzrostem nieuporządkowania układu stany wewnątrz pasma stają się także stanami zlokalizowanymi.

W niskich temperaturach ($T \ll E_g$) transport odbywa się wewnątrz zlokalizowanych stanów [66]. Liczba nośników przemieszczających się z jednego miejsca do drugiego jest eksponencjalną funkcją odległości i różnicy energii ΔE pomiędzy miejscami, tj. zmienia się jak $e^{-ar} e^{-\Delta E/k_B T}$. Jeśli gęstość stanów jest stała, to zachodzi duże prawdopodobieństwo występowania stanów z niską różnicą energii ΔE . W d -wymiarowej przestrzeni objętość jest proporcjonalna do r^d ,

a gęstość stanów na jednostkę energii i w jednostkowej objętości jest równa $N(E_F)$. Zatem przewodnictwo w takim układzie może być opisane następującymi zależnościami [48]:

$$\sigma \propto e^{-ar} e^{-\Delta E/k_B T}, \quad (3.20a)$$

$$\Delta E \propto 1/r^d N(E_F), \quad (3.20b)$$

$$\sigma \propto e^{-ar-1/r^d N(E_F)T}. \quad (3.20c)$$

Najbardziej prawdopodobna średnia odległość przeskoku nośników oraz średnia różnica energii ΔE są funkcjami temperatury oraz wymiaru d przestrzeni (układu). Tak określone przewodnictwo elektryczne nosi nazwę zmiennozasięgowego hoppingu i jest opisane zależnościami:

$$r \propto \frac{1}{T^{\frac{d+1}{1}}}, \quad (3.21a)$$

$$\Delta E \propto T_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{d}{d+1}}, \quad (3.21b)$$

$$\sigma \propto e^{\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}}}. \quad (3.21c)$$

Opisany przypadek jest bardzo podobny do sytuacji, jaka ma miejsce w metalach, gdzie występuje skończona gęstość stanów na powierzchni Fermiego, a rozkład energii nośników zawiera się w przedziale energii ΔE , a nie $k_B T$, biorąc pod uwagę ich efektywny udział w procesie przewodzenia. Zatem korzystając z faktu, że termosila S jest wielkością informującą o ilości ciepła przypadającej na nośnik w danej temperaturze, jej wartość w przypadku zmiennozasięgowego hoppingu można opisać następującymi zależnościami:

$$\text{„ciepło”} \propto c_{el} T \propto k_B^2 T^2 N(E_F) \rightarrow N(E_F) k_B^2 \Delta E^2, \quad (3.22)$$

$$S \propto \frac{N(E_F) k_B^2 \Delta E^2}{eT} \propto T^{\frac{d-1}{d+1}}. \quad (3.23)$$

Zatem w układach niejednorodnych, mimo że rezystancja wzrasta wraz ze zmniejszaniem się temperatury, termosila najczęściej (typowo) zmniejsza się dzięki przewodnictwu wewnątrz mobilnej przerwy energetycznej. Ten prosty rezultat wynika z faktu, że energia nośników zbliża się do energii Fermiego. Dla-

tego temperaturowe przebiegi termosily są inne w przypadku układów z mobilną przerwą energetyczną, a inne dla układów z klasycznie rozumianą przerwą energetyczną [67].

3.4. Przewodnictwo polaronowe

W półprzewodniku lub kryształ jonowym dla elektronu przewodnictwa (lub dziury) może okazać się energetycznie korzystniejsza sytuacja, w której elektron ten przejdzie na poziom zlokalizowany przestrzennie. Przejściu temu towarzyszy lokalna deformacja uporządkowania jonów sieci, a tym samym polaryzacja sieci. Elektron lokalizuje się w jamie potencjału, którą sam stworzył, polaryzując sieć. Stan taki (elektron i indukowana lokalna polaryzacja sieci) tworzy kwazicząstkę zwaną polaronem. Fizyczne właściwości polaronu są inne aniżeli właściwości elektronu pasmowego. Jeśli w kryształ jonowym umieścimy nieruchomy ładunek punktowy, to polaryzując sieć, obniża on jej energię. To samo może się zdarzyć, jeśli elektron pasmowy zostanie zlokalizowany w przedziale jednej komórki elementarnej kryształu. Wskutek polaryzacji ośrodka energia potencjalna elektronu maleje i staje się niższa aniżeli energia dna pasma przewodnictwa. Fizyka takich stanów szczególnie jest widoczna w przypadku polaronów o małym promieniu rzędu długości parametru sieci, nazwanych małymi polaronami lub polaronami Holsteina [68, 69].

Temperaturowe przebiegi termosily i przewodnictwa elektrycznego odróżniają półprzewodniki pasmowe od układów, w których transport jest realizowany za pomocą małych polaronów [48]. Wychodząc z założenia, że w danym materiale występuje relatywnie niska gęstość nośników w przedziałach jednej komórki elementarnej, oraz że komórki te mogą ulegać deformacji, można stwierdzić, iż w wyniku obniżenia energii w komórkach tych następuje lokalizacja elektronu [70]. Natomiast wszystkie pozostałe niezdeformowane komórki mogą mieć te same elektronowe stany własne. Przeskok elektronu do następnego miejsca będzie się wiązał ze zniekształceniem następnej komórki oraz powrotem poprzedniej do stanu wyjściowego. Prawdopodobieństwo takich fluktuacji, które ogranicza szybkość przekazu, a zatem i przewodnictwo, opisuje zależność Boltzmanna $e^{-E_p/2k_B T}$, podobnie jak przewodnictwo aktywowane termicznie. Jednakże końcowa konfiguracja transferowanego elektronu nie jest związana ze wzrostem energii, natomiast ciepło transportowane przez elektrony można wyrazić za pomocą entropii, która w przypadku małej liczby nośników jest równa $k_B \ln \rho$.

W wielu przypadkach analizę temperaturowych zależności termosily można przeprowadzić, korzystając z prostej idei, że termosila opisuje ciepło związane

z nośnikami prądu, przypadające na jednostkowy ładunek i temperaturę lub entropię nośników na jednostkowy ładunek.

Zatem przewodnictwo σ i termosila S dla stanów polaronowych w pobliżu energii Fermiego E_F winny być opisane następującymi zależnościami [48]:

$$\sigma \propto e^{-E_p/2k_B T}, \quad (3.24a)$$

$$S \propto \frac{k_B}{e} \ln \rho. \quad (3.24b)$$

Natomiast jeśli nośniki pochodzą od wzbudzeń zachodzących w poprzek przerwy energetycznej E_g (jak w półprzewodnikach), to jedynie ich ciepło ($\propto E_g/2$) ma swój udział w termosile, a nie energia polaronu [71]. Aktywacja do stanów polaronowych powinna więc być opisana za pomocą zależności [48]:

$$\sigma \propto e^{-(E_g+E_p)/2k_B T}, \quad (3.25a)$$

$$S \propto \frac{k_B}{e} \frac{E_g}{2k_B T}. \quad (3.25b)$$

Przedstawione zależności pozwoliły na pełną interpretację temperaturowych zależności przewodnictwa elektrycznego i termosily w układzie spinelowym $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ [35—37].

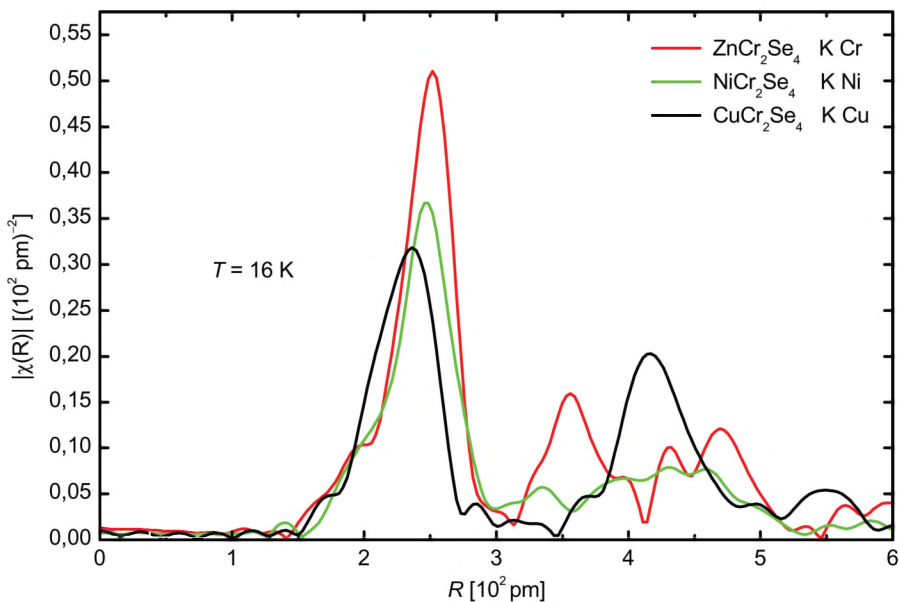
4. Mechanizm transportu elektronowego w wybranych spinelach chromowych

Silne wiązania jonowe w spinelach pomiędzy kationami i anionami sprawiają, że proste spinele typu AB_2X_4 oraz szeregi spinelowe z reguły są dielektrykami. Pojawienie się przewodnictwa elektrycznego może być efektem zarówno jonowych luk sieciowych, jak i pasma mieszanej walencyjności. Anionowe luki sieciowe zachowują się jak domieszki donorowe, dając przewodnictwo elektronowe, natomiast kationowe luki sieciowe zachowują się jak domieszki akceptorowe, doprowadzając do przewodnictwa dziuowego. W drugim przypadku pasmo mieszanej walencyjności typu $[B^{3+}-B^{4+}]$ daje przewodnictwo dziuowe, natomiast pasmo mieszanej walencyjności typu $[B^{2+}-B^{3+}]$ doprowadza do przewodnictwa elektronowego [38, 122]. Stan dielektryczny w spinelach zazwyczaj jest związany z brakiem pasma mieszanej walencyjności, dlatego za zjawiska transportu elektrycznego są odpowiedzialne poziomy wakansowe leżące głęboko w przerwie energetycznej struktury spinelowej.

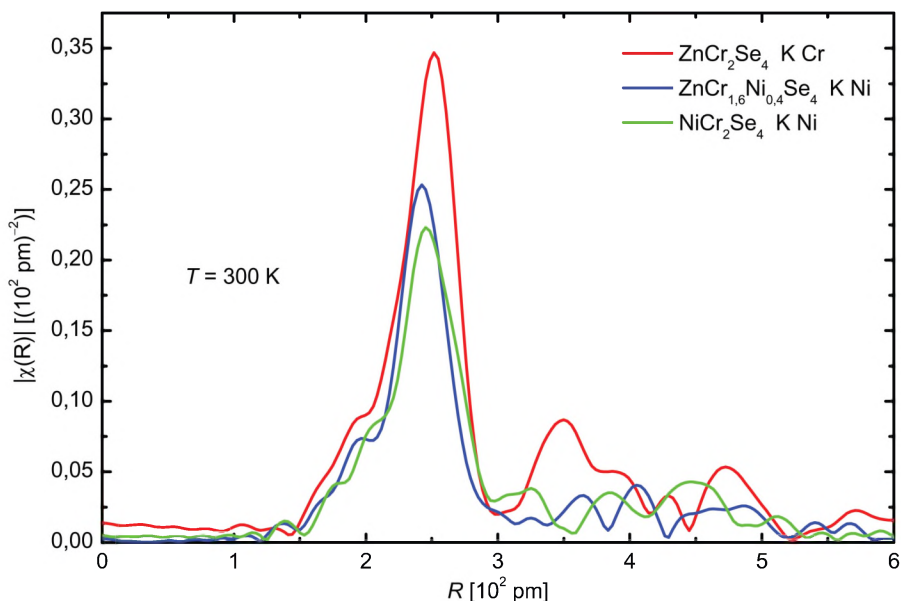
4.1. Szereg stechiometryczny $ZnCr_{2-x}Ni_xSe_4$

Strukturalne i magnetyczne badania [73] szeregu spinelowego $ZnCr_{2-x}Ni_xSe_4$ pokazały, że materiał ten krystalizuje (struktura regularna, grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$) w ograniczonym zakresie stężeń niklu ($0,03 \leq x \leq 0,10$), oraz że moment magnetyczny zmniejsza się od $5,4 \mu_B$ dla $x = 0,03$ do $4,18 \mu_B$ dla $x = 0,10$ [72]. Gdy $0,1 < x < 0,9$, układ ten istnieje tylko w postaci polikrystalicznej, a parametr sieciowy należących do niego związków spełnia prawo Vegarda w całym zakresie stężeń niklu [73]. Skrajny związek $NiCr_2Se_4$ nie istnieje jako spinel (wszystkie kationy zajmują luki oktaedryczne), lecz krystalizuje w strukturze jednoskośnej typu NiAs. J. J e n d r z e j e w s k a, A. W a ś k o w s k a i T. M y d l a r z

[73] sugerują, że w szeregu spinelowym $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ podstawianie jonów niklu Ni^{2+} w miejsce jonów chromu wywołuje zmianę walencyjności jonów chromu z Cr^{3+} na jony chromu Cr^{4+} w konfiguracji $3d^2$, powodując obniżenie momentu magnetycznego w stanie nasycenia. Pojawienie się jonów chromu Cr^{4+} winno skutkować wysoką wartością przewodnictwa elektrycznego w paśmie $\text{Cr}^{3+}\text{—Cr}^{4+}$ typowego dla metali, które nie jest obserwowane w tym przypadku [35]. Powstaje problem, jaką walencyjność mają jony niklu oraz jakie pozycje zajmują w strukturze spinelu przy silnej preferencji jonów chromu do zajmowania pozycji oktaedrycznych [74]. Aby rozstrzygnąć tę kwestię, dla spinelu $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ wykonano badania lokalnej struktury elektronowej i krystalicznej metodami spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego [75] XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) i EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Metody te cechuje wysoka selektywność związana z rezonansowym charakterem wzbudzenia. Pozwalają one na wybór pierwiastka, wokół którego określona jest struktura elektronów i lokalna struktura krystaliczna. W metodzie XANES, w związkach z udziałem wiązania jonowego, położenie krawędzi absorpcji umożliwia wyznaczenie stopnia utlenienia danego jonu, natomiast kształt obszaru krawędziowego widma zawiera informację o gęstości nieobsadzonych stanów elektronowych. Metoda EXAFS jest źródłem informacji o lokalnej strukturze krystalicznej, czyli o odległościach i rodzaju najbliższych sąsiadów badanego pierwiastka. Zatem w przypadku badanego układu pozwala przypisać danemu atomowi (np. Ni) położenie tetraedryczne lub oktaedryczne.



Rys. 4.1. Funkcja rozkładu radialnego dla wybranych układów w temperaturze 16 K [75], obliczona z amplitudy oscylacji EXAFS $\chi(k)$

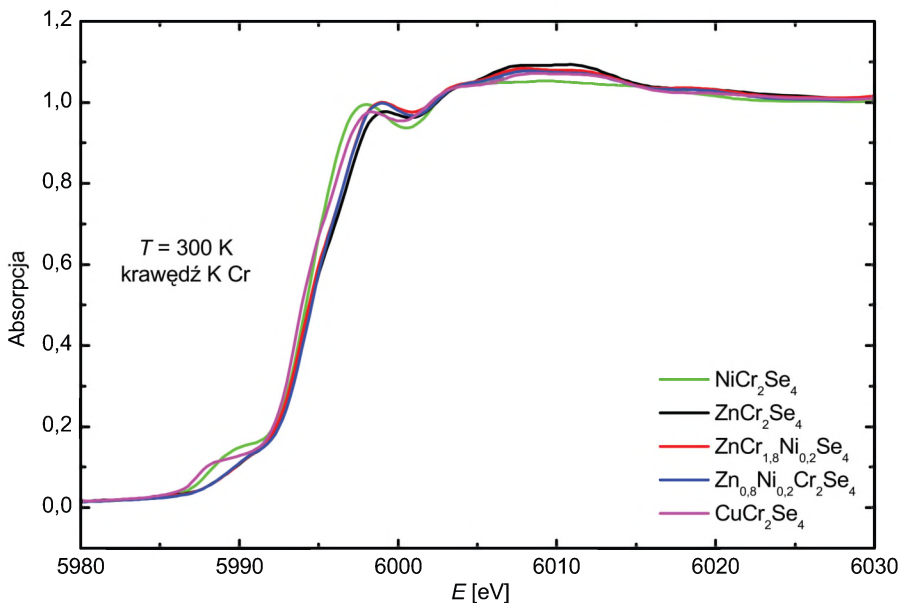


Rys. 4.2. Funkcja rozkładu radialnego dla wybranych układów w temperaturze 300 K [75], obliczona z amplitudy oscylacji EXAFS $k\chi(k)$

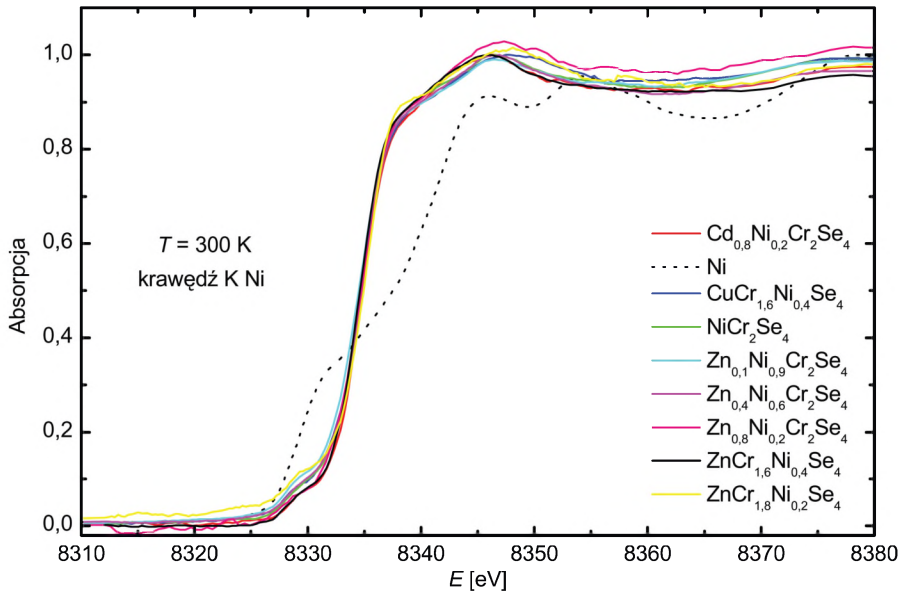
W spinelach chromowych w zależności od zajmowanego położenia (tetraedrycznego lub oktaedrycznego) nikiel może znajdować się w otoczeniu 4 lub 6 równoodległych atomów selenu. Odległości te można obliczyć, korzystając z wartości parametru sieciowego a i parametru anionowego u danego związku. Można je także wyznaczyć eksperymentalnie, badając otoczenie jonów chromu i cynku dla związku macierzystego (ZnCr_2Se_4). Na rys. 4.1 i 4.2 przedstawiono wyniki analizy EXAFS w postaci funkcji rozkładu radialnego dla krawędzi K chromu, niklu i miedzi w temperaturach 16 K (rys. 4.1) oraz 300 K (rys. 4.2). W obliczeniach uwzględniono poprawkę na przesunięcie fazowe atomu centralnego (Cr, Ni i Cu). Widoczna jest wyraźna różnica w położeniach maksimum funkcji dla koordynacji tetraedrycznej (Cu w CuCr_2Se_4) i oktaedrycznej (Cr w ZnCr_2Se_4 i Ni w NiCr_2Se_4). Różnice w amplitudach funkcji rozkładu w danej temperaturze dla jonów tworzących koordynację oktaedryczną związane są natomiast z różnymi współczynnikami tłumienia fali fotoelektronów (Cr w ZnCr_2Se_4 i Ni w NiCr_2Se_4). Widoczna jest także zmiana temperaturowa wartości funkcji rozkładu (dla danego jonu), wyznaczonej w temperaturze pokojowej (RT) i temperaturze 16 K (K16), wynikająca ze zmiany czynnika temperaturowego (dla atomu centralnego i atomu, na którym następuje rozpraszanie). Uzyskane rezultaty sugerują zatem, że w badanych monokryształach jony niklu zajmują pozycje oktaedryczne.

Na rys. 4.3 i 4.4 przedstawiono wyniki XANES dla kilku różnych związków z jonami niklu znajdującymi się w różnej koordynacji jonów selenu (tetraedrycznej i oktaedrycznej), wykonane na krawędzi K Cr (rys. 4.3) oraz krawędzi K Ni (rys. 4.4). Brak przesunięcia krawędzi absorpcji sugeruje ten sam stan walencyjny jonów niklu (2+) w badanych związkach, niezależnie od jego położenia w danej strukturze. Widma te nie zawierają silnego maksimum w pobliżu krawędzi absorpcji K (tzw. białej linii), co oznacza, że wąskie pasmo $3d$ jonów Cr^{3+} (a ściślej — orbital t_{2g} w konfiguracji wysokospinowej) jest wypełnione i znajduje się w paśmie walencyjnym poniżej poziomu Fermiego. Z tego względu jony chromu nie dają wkładu do przewodnictwa elektrycznego. Podobnie jest w przypadku jonów Ni^{2+} . Widma XANES ilustrujące krawędź K Ni dla wybranych związków zawierających nikiel (rys. 4.4) również nie zawierają silnego maksimum w pobliżu krawędzi absorpcji K. Oznacza to, że wąskie pasmo $3d$ jonów Ni^{2+} jest wypełnione i znajduje się w paśmie walencyjnym poniżej poziomu Fermiego. Niezerowe przewodnictwo w szeregu spinelowym $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ może być konsekwencją istnienia wąskich pustych pasm $4d\text{-Se}$ i $4p\text{-Zn}$ w przerwie energetycznej, podobnie jak w układzie spinelowym $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ [96].

Pomiary przewodnictwa elektrycznego oraz termosyły zostały wykonane na wybranych monokryształach ($x = 0,001; 0,05; 0,065$) w zakresie temperatur od 290 K do 520 K [35] (rys. 4.5—4.7). Wszystkie badane monokryształy są półprzewodnikami, przy czym ich przewodnictwo zmniejsza się ze wzrostem



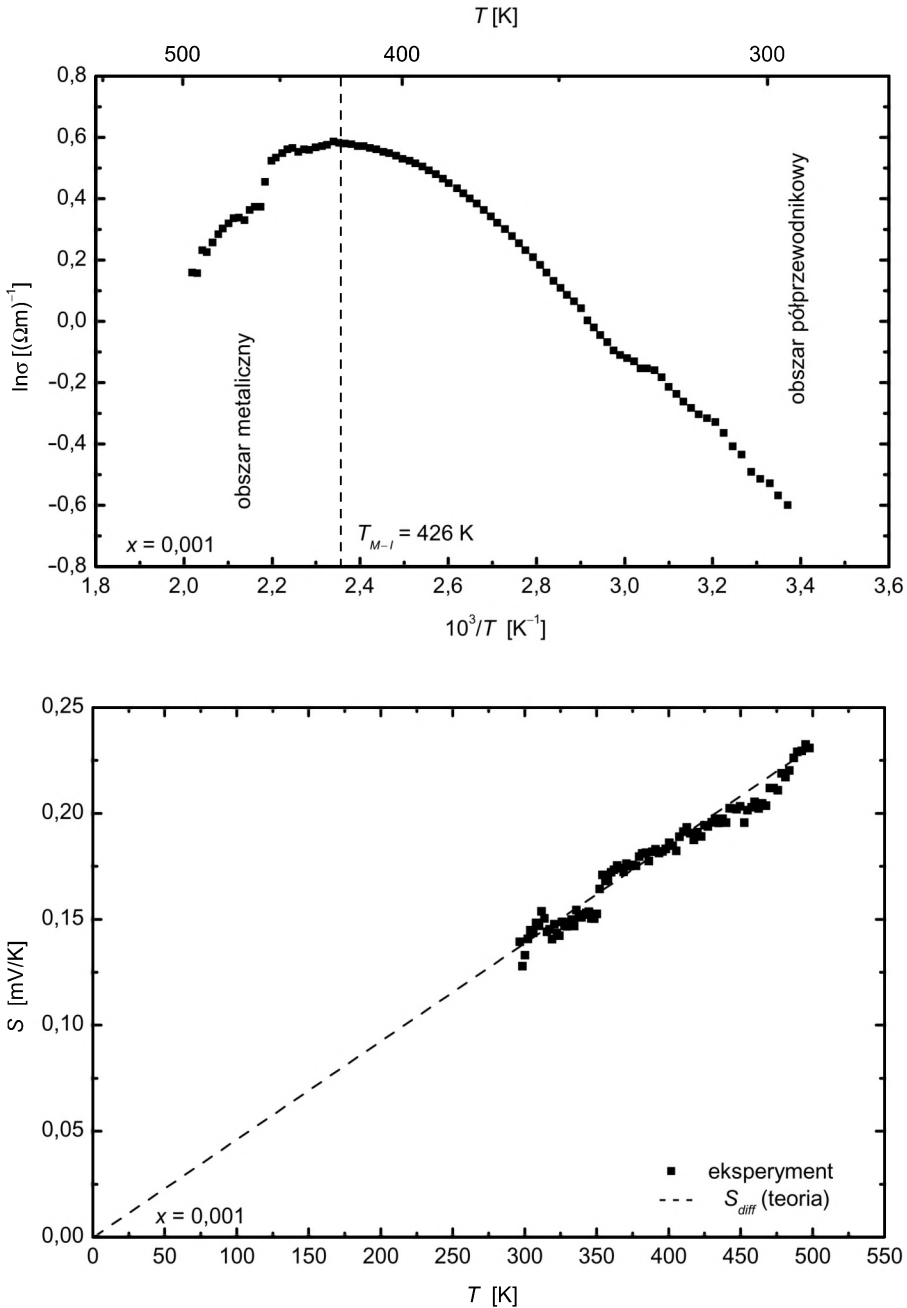
Rys. 4.3. Położenie krawędzi absorpcji K chromu dla wybranych układów [75]



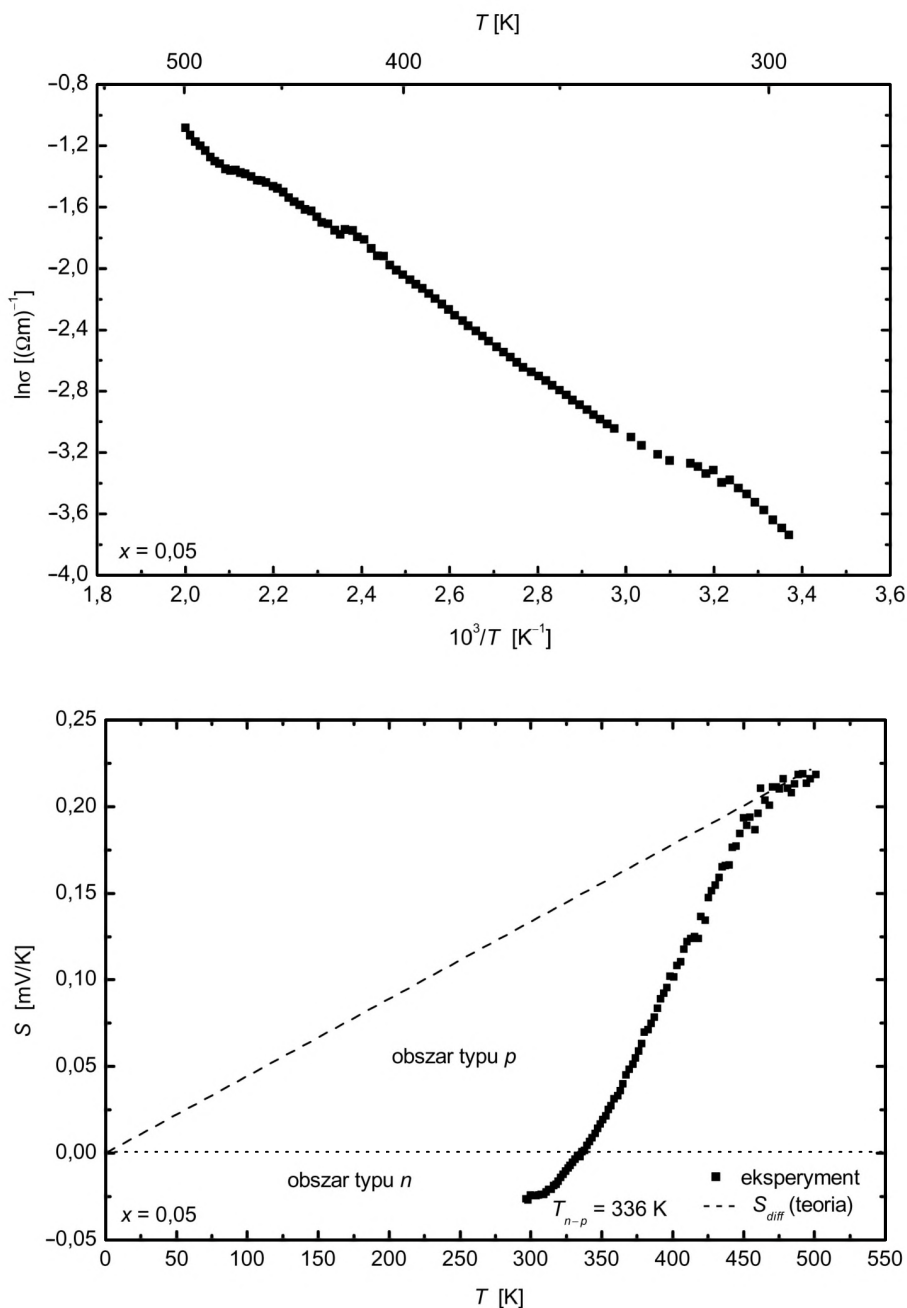
Rys. 4.4. Położenie krawędzi absorpcji K niklu dla wybranych układów [75]

koncentracji niklu. W przypadku $x = 0,001$ zaobserwowano zmianę charakteru przewodnictwa w temperaturze około 426 K. Wraz ze wzrostem temperatury wzrastała także termosila, a w przypadku kryształów z $x = 0,05$ i $x = 0,065$ znak termosily zmienia się z ujemnego na dodatni. Dzieje się tak w temperaturze około 336 K dla $x = 0,05$ i 311 K dla $x = 0,065$. Wszystkie badane monokryształy charakteryzują się przewodnictwem dziurowym powyżej temperatury 336 K.

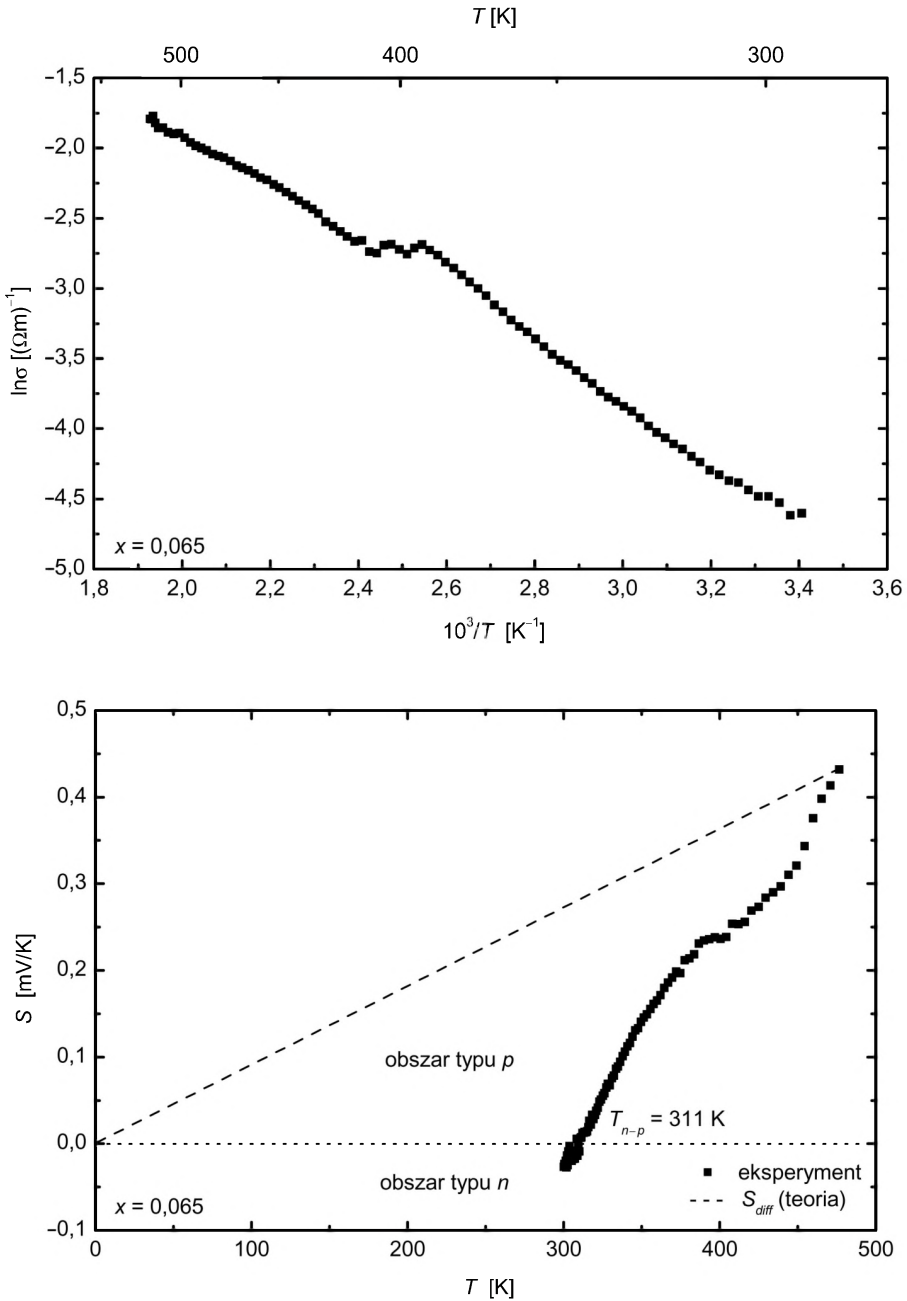
Analiza składu chemicznego badanych monokryształów nie wykazała odstępstwa od stechiometrii. Wykonane obliczenia współczynników upakowania jonowego [76] oraz parametrów wypełnienia komórki elementarnej [77] pokazały, że ze wzrostem zawartości niklu współczynniki te pozostają praktycznie stałe [36, 37]. Parametr wakansowy, który jest miarą koncentracji luk sieciowych, ma dużą wartość, wynoszącą średnio 11,5% dla wszystkich badanych monokryształów [36]. Sugeruje to, że badane monokryształy są silnie zdefektowane. Luki sieciowe występują zarówno w podukładzie kationowym, jak i anionowym. Zdefektowanie to koreluje z większymi wartościami parametru anionowego u w porównaniu z wartością 0,375 typową dla idealnej struktury spinelu [77]. Większe wartości u świadczą o zniekształceniu komórki elementarnej. Jakościowe wyjaśnienie obserwowanych właściwości elektrycznych w szeregu spinelowym $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ oparto zatem na koncepcji kationowych i anionowych defektów strukturalnych.



Rys. 4.5. Temperaturowe zależności przewodnictwa elektrycznego i termosyły dla monokryształów $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ ($x = 0,001$) [35]



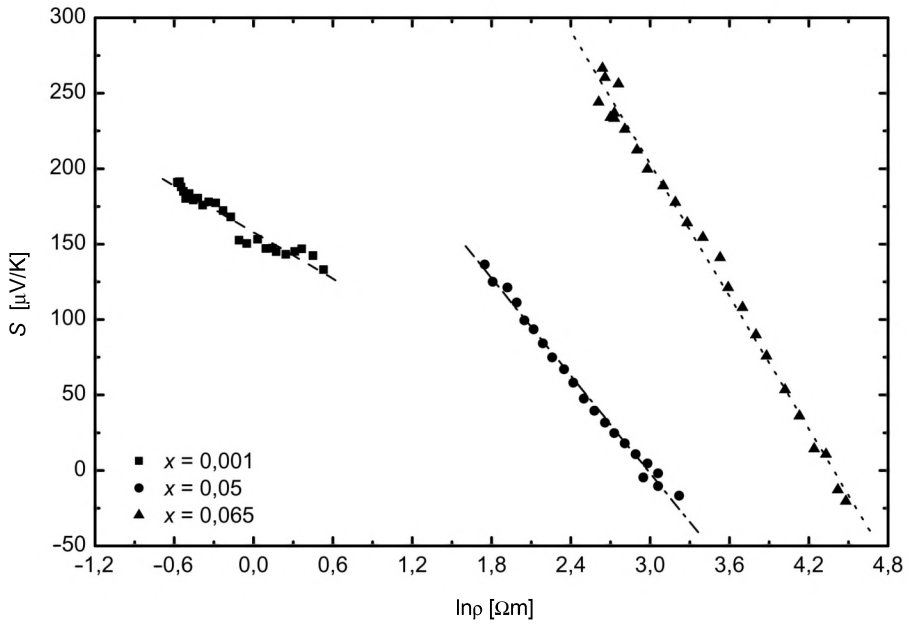
Rys. 4.6. Temperaturowe zależności przewodnictwa elektrycznego i termosily dla monokryształów $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ ($x = 0,05$) [35]



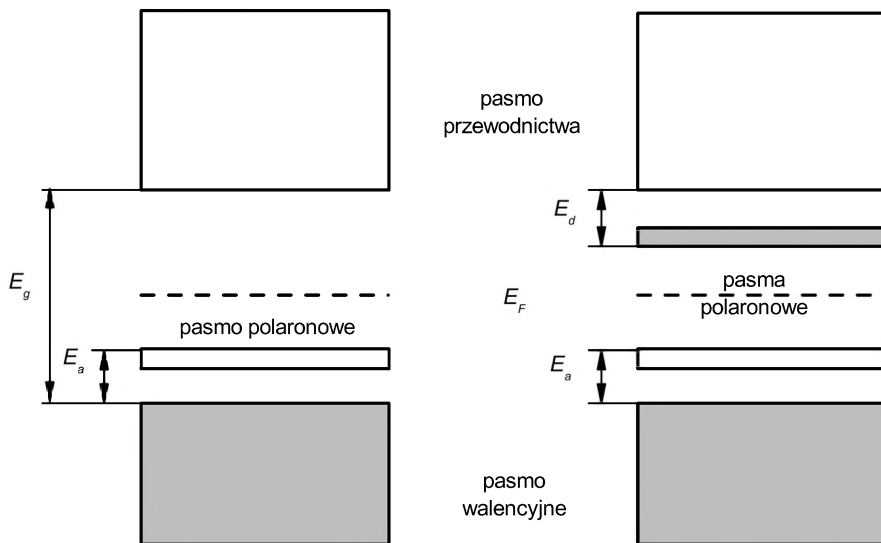
Rys. 4.7. Temperaturowe zależności przewodnictwa elektrycznego i termosily dla monokryształów $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ ($x = 0,065$) [35]

Mniejsze wartości współczynnika upakowania jonowego w pozycji tetraedrycznej w porównaniu z pozycją oktaedryczną wskazują, że kationowe wakanse cynkowe dominują i odgrywają rolę podwójnych akceptorów. Są odpowiedzialne za zmianę charakteru przewodnictwa z nieprzewodzącego na metaliczny w monokryształach o najmniejszej koncentracji niklu $x = 0,001$. Zwiększenie koncentracji niklu w próbce może generować wakanse anionowe, które odgrywają rolę podwójnego donora. Te ostatnie wydają się odpowiedzialne za zmianę znaku termosiły w monokryształach z wartościami $x = 0,05$ i $x = 0,065$. Temperatura zależność przewodnictwa elektrycznego jest typową zależnością Arrheniusa. Sugeruje to, że badane monokryształy są aktywowane termicznie i w wysokich temperaturach dominującym mechanizmem przewodnictwa jest termicznie aktywowany *hopping* nośników [35—37]. Mechanizm ten charakteryzuje mała wartość przewodnictwa elektrycznego i duża wartość termosiły. Może to być związane z faktem, że jony Cr^{3+} znajdujące się w położeniach oktaedrycznych mają rozszczerzone poziomy energetyczne tworzące orbital t_{2g} , który jest obsadzony przez 3 elektrony w stanie wysokospinowym. Elektrony te nie muszą być przyczynkiem do przewodnictwa metalicznego. Z teorii pasmowej wiadomo, że w półprzewodnikach pasmowych transport elektronowy cechuje duża ruchliwość i mała koncentracja nośników, podczas gdy przewodnictwo polaronowe charakteryzuje wysoka koncentracja i mała ruchliwość [78]. W przypadku badanego układu spinelowego polaronowy mechanizm przewodnictwa wydaje się bardzo prawdopodobny. Przemawiają za tym: zdefektowanie struktury spinelu opisane dużą wartością parametru wakansowego, duża dystorsja komórki elementarnej, dla której parametr anionowy $u > 0,375$, i nośnik ładunku stowarzyszony z dystorsją krystaliczną o rozmiarach wielkości parametru sieciowego, zwany małym polaronem lub polaronem Holsteina [68, 70]. Ponieważ w sieci krystalicznej występuje bardzo wiele miejsc równoważnych energetycznie, stany zlokalizowane mogą tworzyć pasmo. Szerokość energetyczna tego pasma jest ekstremalnie mała, zatem ruchliwość nośników z nim związanych winna być dominująca tylko w niskich temperaturach. Przewodnictwo elektryczne może więc być efektem kwantowego tunelowania lub termicznego hoppingu pomiędzy stanami zlokalizowanymi. W bardzo niskich temperaturach, gdy $k_B T \leq 10^{-4}$ eV, możliwy jest tylko mechanizm kwantowego tunelowania nośników pomiędzy sąsiednimi pozycjami. W przypadku temperatur $T \leq \Theta_D/2$ dominujący powinien być mechanizm hoppingowy skojarzony z unoszeniem fononowym dającym przewodnictwo $\sigma \propto \exp(-T^{-1/4})$ [78].

W wyższych temperaturach winno się obserwować przewodnictwo związane tylko z termicznie aktywowanym hoppingiem i większą ruchliwością nośników. Jednakże nośniki, które pochodzą od wzbudzeń, wnoszą przyczynki do termosiły i są aktywowane do stanów polaronowych na poziomie Fermiego, o czym może świadczyć liniowa zależność pomiędzy termosiłą S a opornością elektryczną $(\ln \rho)$.



Rys. 4.8. Zależność współczynnika Seebecka od logarytmu oporności dla spineli $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ [36, 37]



Rys. 4.9. Schemat struktury pasmowej układu spinelowego $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ [36, 37]

Kryterium liniowej zależności $S = f(\ln\rho)$ jest spełnione dla wszystkich badanych monokryształów szeregu spinelowego $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ (rys. 4.8), co sugeruje, że w tym układzie spinelowym w badanym zakresie temperatur dominującym mechanizmem przewodnictwa jest przewodnictwo polaronowe. W nawiązaniu do wcześniej przytoczonych rozważań jakościowe wyjaśnienie mechanizmu przewodnictwa ilustruje rys. 4.9. Dla czystego spinelu ZnCr_2Se_4 wartość przerwy energetycznej wynosi $E_g = 1,285$ eV [79]. W badanym monokryształach z najmniejszą zawartością niklu ($x = 0,001$) bardzo wąskie pasmo polaronowe formowane jest powyżej pasma walencyjnego z energią aktywacji około $E_a = 0,12$ eV, dając jako dominujące przewodnictwo dziurowe. W zdefektowanej strukturze spinelowej polarony generowane są jako dziury ze związaną z nimi krystaliczną dystorsją zarówno pozycji tetraedrycznych, jak i oktaedrycznych. W monokryształach o większej zawartości niklu formowane są dwa bardzo wąskie pasma — jedno powyżej pasma walencyjnego, drugie poniżej pasma przewodnictwa z energią aktywacji $E_a = 0,15$ — $0,19$ eV. W niskich temperaturach wydają się dominować polarony, które są generowane jako elektrony razem ze związaną z nimi deformacją sieci anionowej. To one są odpowiedzialne za zmianę znaku termosiły z ujemnego na dodatni w monokryształach o zawartości niklu $x = 0,05$ i $x = 0,065$.

Temperaturowe przebiegi termosiły pokazują dwie diametralnie różne części — składową dyfuzyjną oraz składową związaną z unoszeniem fononowym (*phonon drag*). Składowa dyfuzyjna związana z dyfuzją nośników jest proporcjonalna do temperatury [33].

W przypadku monokryształu z koncentracją $x = 0,001$ eksperymentalna zależność termosiły zgadza się z teoretyczną. Dla pozostałych monokryształów liniową zależność obserwuje się tylko w wysokich temperaturach powyżej 450 K, natomiast w temperaturach niskich jej przebieg może być wynikiem konkurencji pomiędzy przewodnictwem elektronowym a dziurowym.

Druga składowa termosiły, czyli unoszenie fononowe, jest wynikiem przekazu pędu fononu do gazu elektronowego. Zmienia się jak T^3 poniżej temperatury $\Theta_D/10 \approx 47$ K (gdzie $\Theta_D = 469$), a także jak T^{-1} powyżej około $\Theta_D/2 \approx 235$ K [52]. Pik ten znajduje się poza zakresem pomiarowym badanych próbek. Prawie liniowa zależność termosiły w funkcji temperatury dla próbek o $x = 0,05$ i $x = 0,065$ powyżej temperatury 300 K może być efektem sumowania się przyczynków pochodzących z jednej strony od elektronów, a z drugiej od dziur. W literaturze termosiłę określa się mianem polaronowa wówczas, gdy wkłady do niej pochodzą od nośników polaryzujących i deformujących sieć krystaliczną.

Badania XANES i EXAFS sugerują, że jony niklu, będąc na drugim stopniu utlenienia i obsadzając pozycje oktaedryczne w strukturze spinelu, nie doprowadzają do powstania pasma mieszanej walencyjności jonów chromu. Skutkuje to obserwowanym obniżeniem momentu magnetycznego [73] i wysoką oporno-

ścią elektryczną [35]. Wynikający stąd brak neutralności elektrycznej po stronie kationów jest rekompensowany wakansjami w podsieci anionowej, co potwierdza zmiana znaku termosiły z ujemnego na dodatni. Z kolei przeprowadzona analiza właściwości strukturalnych i elektrycznych układu spinelowego $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ pokazała, że dominującym mechanizmem przewodnictwa termoelektrycznego w tym układzie jest mechanizm polaronowy skojarzony z hoppingowym modelem przewodnictwa. Świadczy o tym z jednej strony spełnienie jednego z kryteriów przewodnictwa polaronowego, jakim jest linio- wa zależność pomiędzy termosiłą (S) a opornością elektryczną ($\ln\rho$), z drugiej strony zaś — temperaturowe przebiegi przewodnictwa elektrycznego. Należy podkreślić, że ze wzrostem koncentracji niklu wzrasta stopień zdefektowania struktury spinelowej (dystorsja luk tetraedrycznych i luk oktaedrycznych) oraz rozszerza się temperaturowy zakres występowania przewodnictwa polaronowe- go. Sugeruje to, że istnieje ścisła korelacja pomiędzy tworzeniem się stanów polaronowych a zdefektowaniem struktury spinelowej.

4.2. Układy $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ stechiometryczny i $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ niestechiometryczny

Szereg spinelowy $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ był wielokrotnie przedmiotem intensywnych badań teoretycznych oraz doświadczalnych [79—81] ze względu na ścisłą korelację pomiędzy jego właściwościami magnetycznymi a elektrycznymi. Wszystkie związki tego szeregu są spinelami normalnymi [79, 81], w których jony Zn i Cu zajmują pozycje tetraedryczne (pozycje A), natomiast jony chromu mają silną preferencję do zajmowania pozycji oktaedrycznych (pozycje B). Skrajne spinele tego szeregu, tj. ZnCr_2Se_4 i CuCr_2Se_4 , mają odmienne właściwości elektryczne i magnetyczne. Spinel ZnCr_2Se_4 jest półprzewodnikiem i antyferromagnetykiem z temperaturą przejścia T_N do stanu paramagnetycznego wynoszącą około 21 K [82—84], natomiast CuCr_2Se_4 to przewodnik metaliczny i ferromagnetyk o temperaturze przejścia T_C do stanu paramagnetycznego rzędu 420 K [85, 86].

Badania strukturalne z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego pokazały, że w spinelu ZnCr_2Se_4 zachodzi strukturalne przejście fazowe z symetrii regularnej do tetragonalnej w temperaturze przejścia antyferromagnetycznego (przejście fazowe pierwszego rodzaju) [87]. Wiąże się to ze wzrostem lokalnego krótkozasięgowego porządku mającego pseudotetragonalną dystorsję, która pojawia się w niskich temperaturach, bliskich temperaturze T_N , w wyniku oddziaływań nadwymyennych pomiędzy sąsiednimi jonami chromu. W spinelu ZnCr_2Se_4 podstawianie jonów miedzi w miejsce jonów cynku prowadzi do ra-

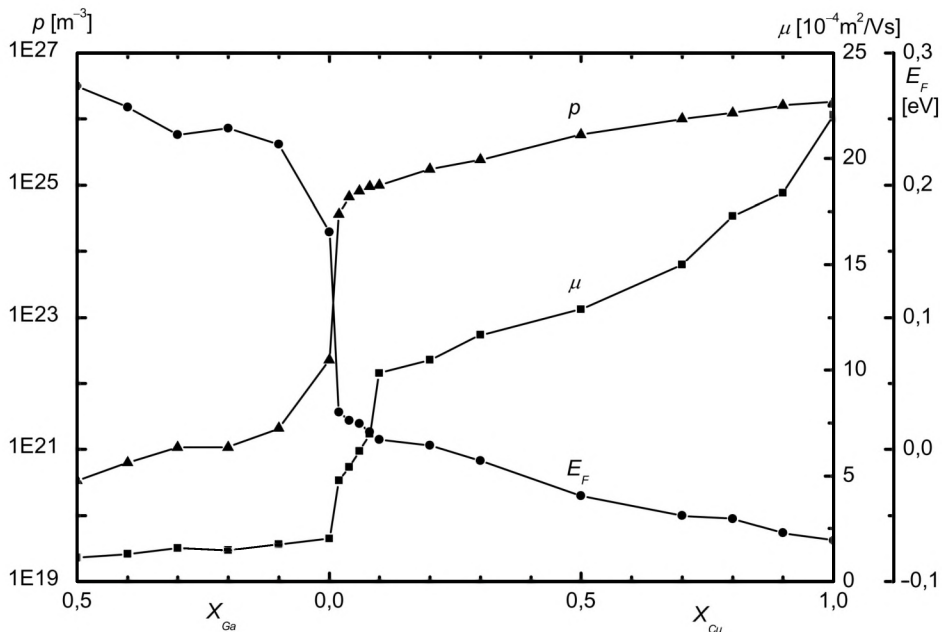
dykalnej zmiany jego właściwości fizycznych. Na przykład spinele $Zn_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ dla koncentracji miedzi $x \leq 0,1$ są półprzewodnikami. Z kolei w temperaturach niższych od 21 K są antyferromagnetykami, których wypadkowe momenty magnetyczne między płaszczyznami (001) tworzą spiralę prostą. Dla koncentracji miedzi $0,3 \leq x \leq 0,8$ spinele te są przewodnikami metalicznymi ze strukturą spirali ferromagnetycznej w temperaturach poniżej 380—410 K [79, 88—91]. Co więcej, układ ten dla $0,1 \leq x \leq 0,2$ jest półprzewodnikiem ze strukturą magnetyczną wykazującą cechy szkła spinowego [92]. M. Hidaka, N. Tokiwa, M. Fujiki, S. Watanabe et al. [87] na podstawie temperaturowych pomiarów neutronograficznych oraz namagnesowania i pętli histerezy sugerują, że w $Zn_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ dla $0,15 \leq x < 0,75$ zachodzi przejście fazowe od antyferromagnetyka do ferromagnetyka w temperaturze około 23—28 K oraz przejście ze stanu ferromagnetycznego do stanu paramagnetycznego w temperaturze około 380—410 K. W przypadku koncentracji miedzi $x \geq 0,8$ spinele tego szeregu są przewodnikami metalicznymi i ferromagnetykami [38, 93]. Ponadto zaobserwowano, że w miarę wzrostu koncentracji miedzi wartość współczynnika Seebecka (termosiły) sukcesywnie się zmniejsza, przyjmując dla $x > 0,3$ wartości typowe dla przewodników metalicznych.

Pomiary przewodnictwa elektrycznego wykonane na próbkach polikrystalicznych oraz obliczenia teoretyczne koncentracji nośników, ich ruchliwości oraz energii Fermiego [38, 93] pokazały ścisłą korelację z właściwościami magnetycznymi.

Obliczenia teoretyczne oparte na danych eksperymentalnych przewodnictwa elektrycznego i termosiły zostały wykonane zgodnie z następującymi założeniami:

- badany układ charakteryzuje dziurowe przewodnictwo domieszkowe (typu p),
- rolę podwójnego akceptora odgrywają wakansje cynku w podukładzie tetraedrycznym,
- istnieją dwa odrębne poziomy akceptorowe o różnych energiach aktywacji.

Uzyskane rezultaty pozwoliły na zdefiniowanie temperaturowych zależności koncentracji nośników, ich ruchliwości oraz zmian położenia poziomu Fermiego. W miarę wzrostu koncentracji miedzi zaobserwowano silny wzrost koncentracji dziur, przy jednoczesnym nieznacznym wzroście ich ruchliwości, natomiast nie stwierdzono silnych temperaturowych zmian zależności zarówno koncentracji nośników, jak i ich ruchliwości [38, 93]. Ponadto zaobserwowano, że w miarę wzrostu koncentracji miedzi następuje obniżanie się poziomu Fermiego (rys. 4.10) oraz różnicy pomiędzy nim a wartością energii dla obszaru samoistnego ($E_F - E_i$) (rys. 4.11). Świadczy to o większym wkładzie przewodnictwa domieszkowego w proces przewodzenia elektrycznego. Późniejsze badania układu spinelowego $Zn_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ w zakresie koncentracji miedzi $0,1 < x < 0,5$, przeprowadzone przez G.J. Snydera, T. Caillata i J.P. Fleuriala [20],

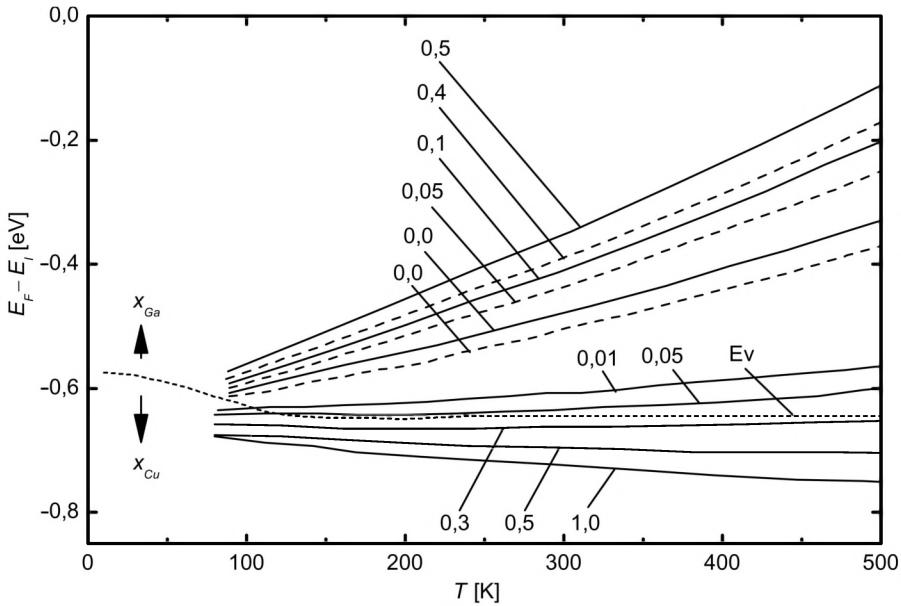


Rys. 4.10. Zależność (diagram fazowy) koncentracji nośników p , ruchliwości μ oraz energii Fermiego dla układu $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ w temperaturze 300 K [38]

miały na celu określenie przydatności tego szeregu do zastosowań w generatorach termoelektrycznych (poszukiwano optymalnej koncentracji x). W tym zakresie koncentracji miedzi wspomniany spinel należy do tzw. grupy silnie domieszkowanych półprzewodników lub półmetali (koncentracja nośników $\approx 10^{19} \div 10^{21}/\text{cm}^3$), mogących charakteryzować się wysoką wartością współczynnika termoelektrycznego Z , porównywalną z wartościami, jakie cechują typowe materiały termoelektryczne, np. o strukturze skutterudytu [7, 12, 13]. Jednakże uzyskana wartość ZT ($\sim 0,1$) jest zbyt mała, aby spinel ten mógł być zaliczony do grupy potencjalnych materiałów termoelektrycznych.

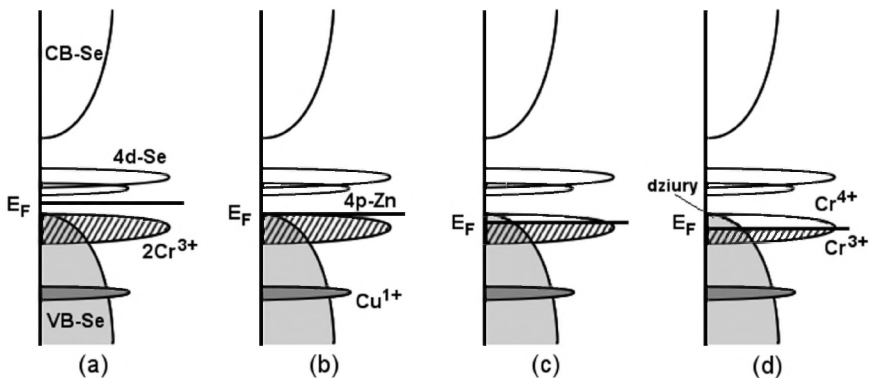
W 2002 roku M. H i d a k a, N. T o k i w a, M. Y o s h i m u r a, H. F u j i i [96] za pomocą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XANES) wykonali badania struktury elektronowej na krawędzi absorpcji K dla jonów Zn, Cu, Cr i Se. Stwierdzili, że charakterystyczne białe linie występują w pobliżu progu absorpcji rentgenowskiej tylko w przypadku jonów Zn i Se, zmieniając swe położenie w miarę wzrostu koncentracji jonów Cu. Zatem stany elektronowe jonów cynku Zn^{2+} blisko poziomu Fermiego są inne aniżeli stany jonów miedzi Cu^{1+} , mimo że jony Zn i Cu zajmują pozycje tetraedryczne.

W wyniku silnego przekrywania się funkcji falowych elektronów orbitali 4s w strukturze spinelowej $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ pasmo walencyjne i przewodnictwa formowane jest z orbitali 4s anionów selenu Se^{2-} [89, 90]. Jednakże orbitale 3d jonów Zn^{2+} , Cu^{1+} , Cr^{3+} tworzą wąskie pasma. Analiza widm XANES jonów



Rys. 4.11. Temperaturowa zależność różnicy pomiędzy poziomem Fermiego E_F a wartością energii dla obszaru samoistnego E_I dla układu $Zn_{1-x}A_xCr_2Se_4$:
Linia przerywaną zaznaczono wartości otrzymane dla monokryształów; E_V — położenie krawędzi pasma walencyjnego [38]

Zn^{2+} i Se^{2-} pozwoliła stwierdzić, że tworzą one puste pasma o symetrii $4p$ dla Zn^{2+} ($4p-Zn$) i $4d$ dla Se^{2-} ($4d-Se$) wewnątrz przerwy energetycznej uformowanej między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa jonów Se^{2-} . Na rys. 4.12 przedstawiono schemat struktury pasmowej (stanów elektronowych) w $Zn_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$. Przypadek (a) odpowiada idealnej strukturze $ZnCr_2Se_4$, który wydaje się izolatorem, chociaż w rzeczywistości jest półprzewodnikiem typu p . Zmiana położenia białych linii w przypadku jonów Zn^{2+}

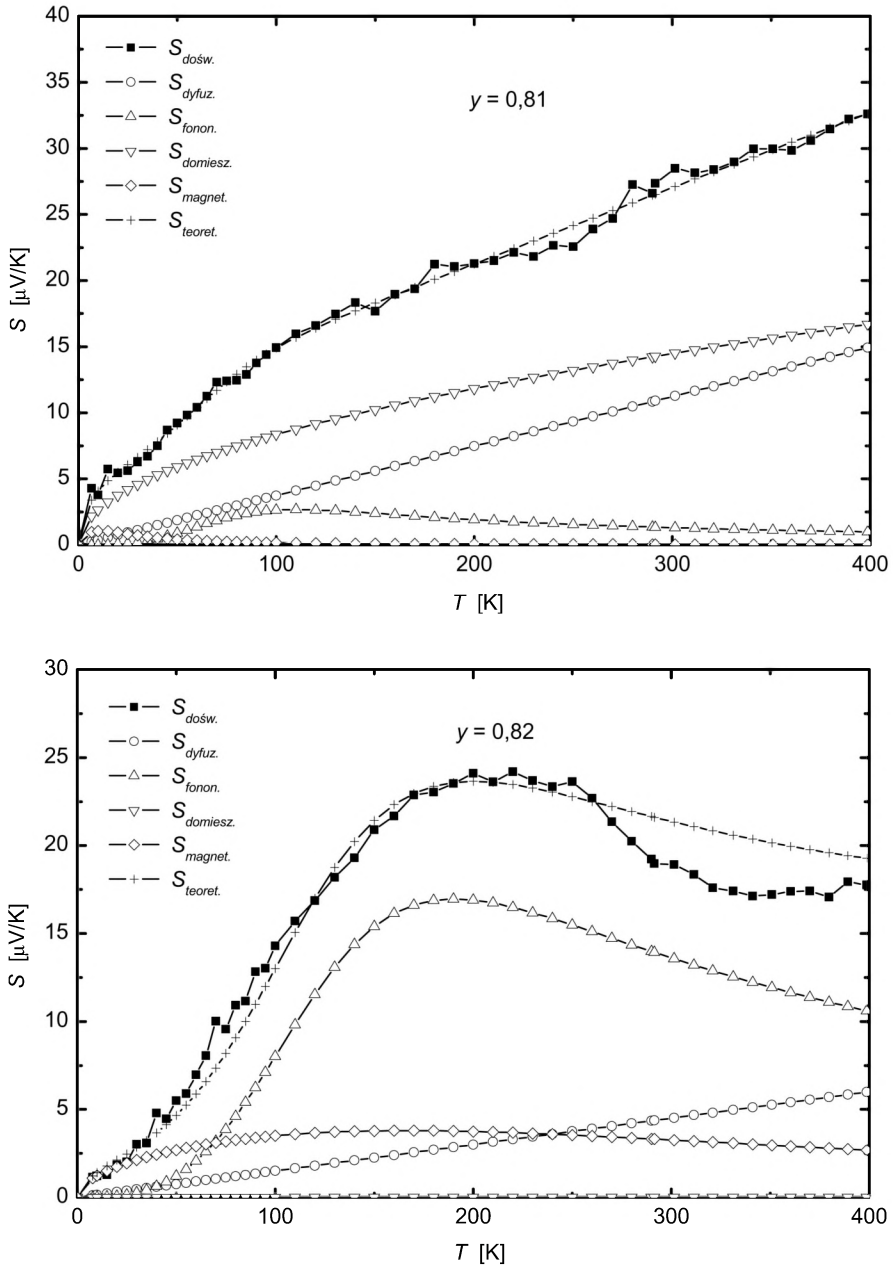


Rys. 4.12. Struktura pasmowa szeregu spinelowego $Zn_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ [96]

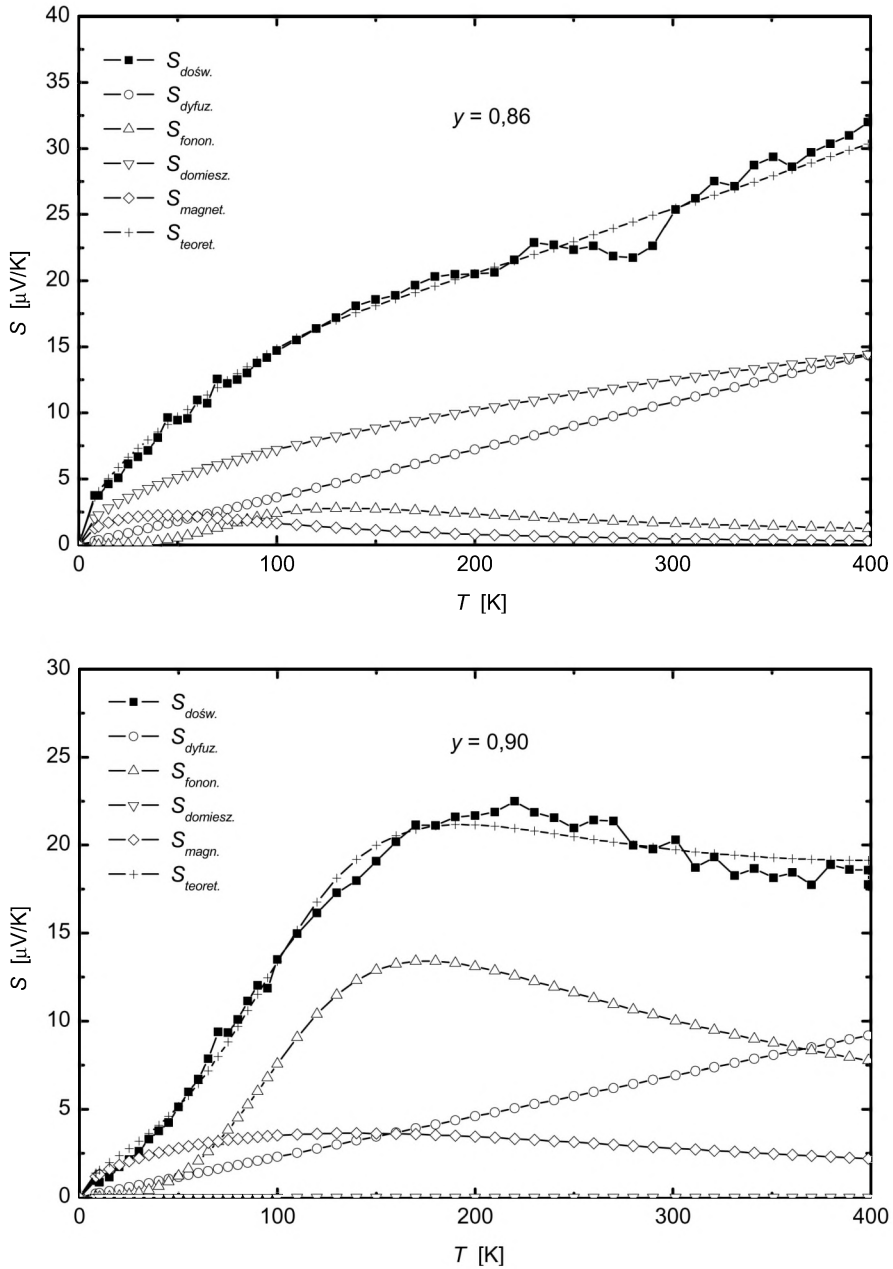
i Se^{2-} wraz ze zmianą koncentracji miedzi wiąże się ze zmianą odległości pomiędzy pasmem $4p$ jonu Zn^{2+} i pasmem $4d$ jonu Se^{2-} a poziomem Fermiego (E_F). Oznacza to, że ze wzrostem koncentracji miedzi poziom Fermiego stopniowo obniża swą energię, przesuując się w kierunku wierzchołka pasma walencyjnego (rys. 4.12). Podstawianie jonów miedzi Cu^{1+} w miejsce jonów Zn^{2+} zwiększa liczbę dodatnich nośników prądu. Obsadzają one wierzchołek pasma walencyjnego, silnie oddziaływając z jonami chromu Cr^{4+} , które tworzą pusty orbital w paśmie $3d$ jonów Cr^{3+} i wymieniają elektrony walencyjne z jonami chromu Cr^{3+} . Zatem ferromagnetyzm w $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ jest efektem oddziaływań typu podwójnej wymiany pomiędzy jonami chromu Cr^{3+} i Cr^{4+} [97], dając jednocześnie wkład dziurowy do przewodnictwa elektrycznego. Badania te potwierdziły model struktury pasmowej zaproponowany przez F.K. Lotgeringa [88, 90] oraz późniejsze badania i analizę teoretyczną przewodnictwa elektrycznego wykonane przez T. Gronia, H. Dudę i J. Warczewskiego [38, 93].

W ostatnich latach badania szeregu spinelowego $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ zostały poszerzone o badania i analizę temperaturowych zależności zjawiska Seebecka w zdefektowanych monokryształach [39]. Zależności temperaturowe termosiły poddano analizie numerycznej, umożliwiającej określenie wkładów do termosiły pochodzących od dyfuzji nośników, unoszenia fononowego, unoszenia magnonowego i defektów (rys. 4.13—4.15) [40].

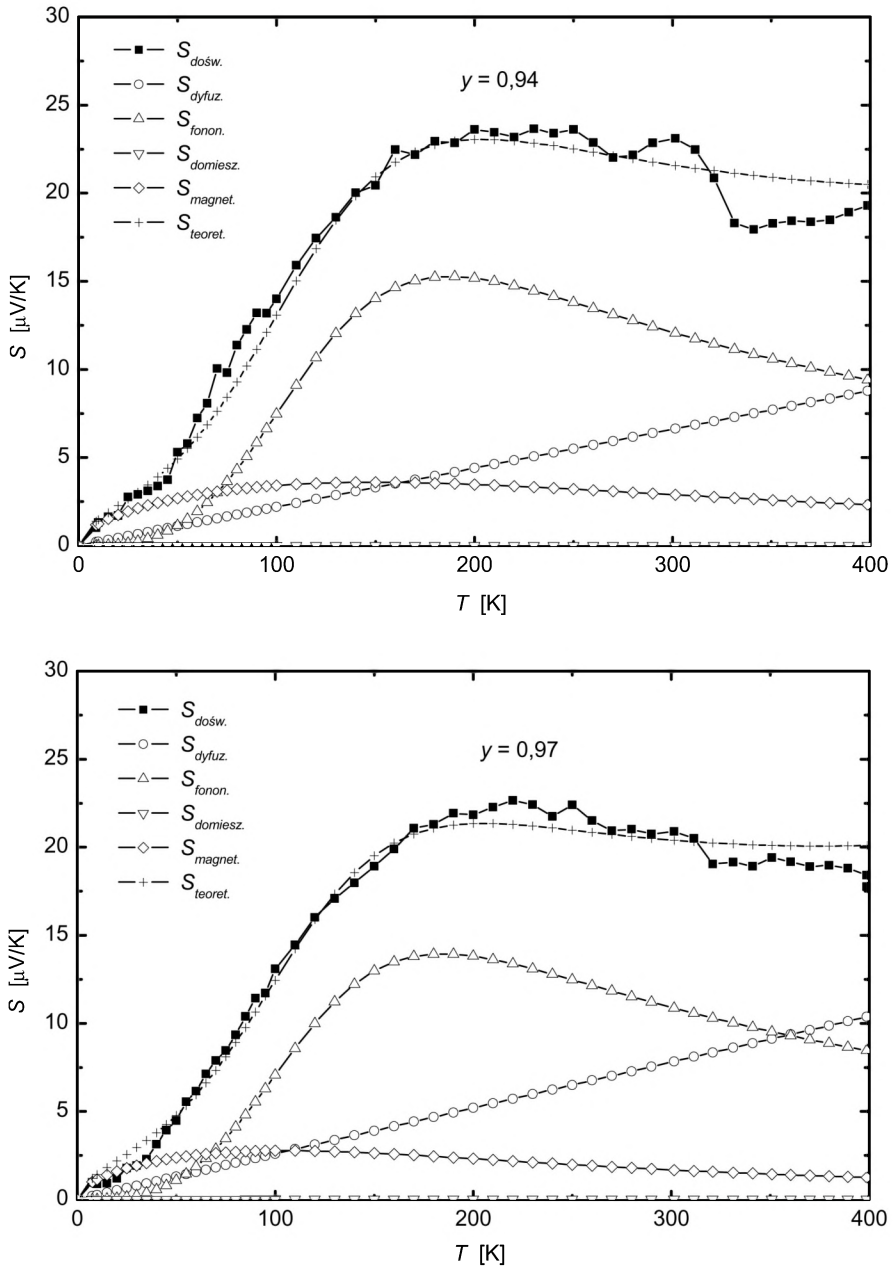
W badanych monokryształach suma koncentracji kationów $x + y + z$ jest różna od liczby 3, liczba anionów zaś nie jest równa 4 w molekule związku chemicznego. Zaobserwowano, że w niestechiometrycznych monokryształach $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ dla koncentracji miedzi $0,81 \leq y \leq 0,97$ zmienia się wysokość temperaturowego piku termosiły, przyjmując większe wartości w przypadku układów z uporządkowaniem ferromagnetycznym aniżeli w niestechiometrycznych układach z uporządkowaniem ferrimagnetycznym [98]. W układach tych temperaturowe przebiegi namagnesowania i odwrotności molowej podatności magnetycznej są takie, jak dla ferrimagnetyka [108], ale na krzywych namagnesowania w funkcji temperatury nie obserwuje się punktów kompensacji. Ferrimagnetyczne sprzężenie może się realizować przez oddziaływanie nadwymiany pomiędzy momentami magnetycznymi jonów Cr^{3+} i jonów Cr^{2+} (które porządkują się zawsze antyrównolegle) lub/oraz w wyniku oddziaływania RKKY między momentami magnetycznymi zlokalizowanymi na jonach Cr^{3+} [29, 30, 43, 109]. To ostatnie oddziaływanie realizuje się za pośrednictwem zdelokalizowanych elektronów $3d$ jonów miedzi Cu^{2+} , których momenty magnetyczne także ustawiają się antyrównolegle do momentów magnetycznych jonów Cr^{3+} . Sformułowano hipotezę, że obserwowane temperaturowe zmiany termosiły, szczególnie składowej *magnon drag*, mogą tu być spowodowane oddziaływaniami magnetycznymi związanymi z mechanizmem podwójnej wymiany i RKKY. W analizie termosiły posłużono się półempiryczną formułą, którą zaproponowali



Rys. 4.13. Zależności temperaturowe wszystkich badanych przyczynków do termosiły dla monokryształów $Zn_xCu_yCr_2Se_4$ ($y = 0,81; 0,82$) [40]



Rys. 4.14. Zależności temperaturowe wszystkich badanych przyczynków do termosiły dla monokryształów $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ ($y = 0,86; 0,90$) [40]



Rys. 4.15. Zależności temperaturowe wszystkich badanych przyczynków do termosiły dla monokryształów $Zn_xCu_yCr_2Se_4$ ($y = 0,94; 0,97$) [40]

M. Matoba, S. Anzai i A. Fujimori [53], uzupełnioną o człon związany z oddziaływaniami magnetycznymi (3.19), w którym całość efektywną J_{eff}^{aa} zastąpiono wyrażeniem $2JS_{eff}$. Kluczową sprawą w przeprowadzonej analizie było określenie wartości efektywnego spinu S_{eff} , który został wyrażony za pomocą formuły (4.1) [80]:

$$C_M = \frac{\mu_B^2 N_A}{3k} \left[x_4 \left(S_{eff} - \frac{1}{2} \right) \left(S_{eff} + \frac{1}{2} \right) g_4^2 + x_3 S_{eff} (S_{eff} + 11) g_3^2 \right], \quad (4.1)$$

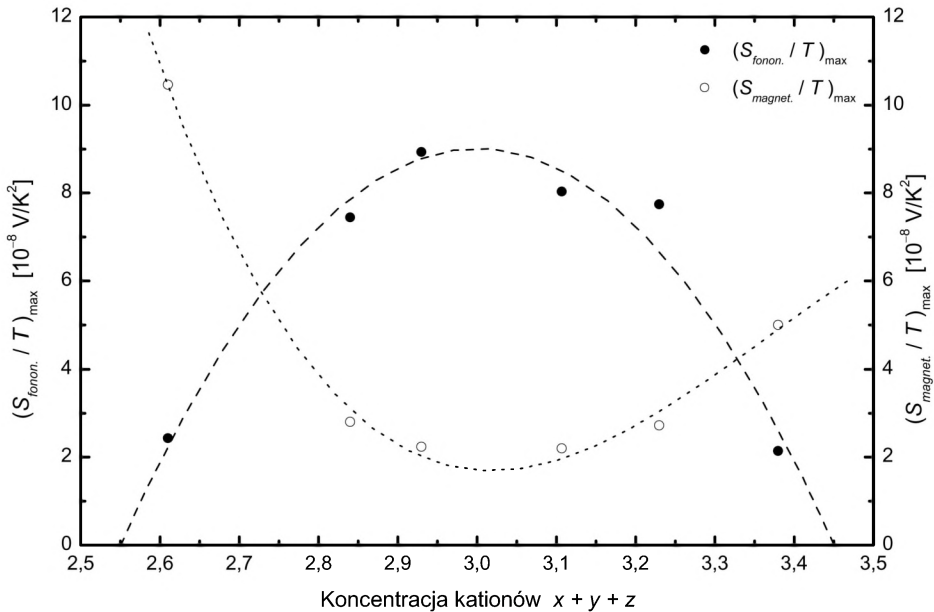
gdzie: C_M — stała Curie, μ_B — magneton Bohra, N_A — liczba Avogadry, $g_3 = 2$ i $g_4 = 1,86$ — czynnik Landego dla jonów chromu Cr^{3+} i Cr^{4+} , x_3 i x_4 wyrażają koncentrację jonów chromu Cr^{3+} i Cr^{4+} , dla których $x_3 + x_4 = 1$ [80].

Zastosowanie tego modelu pozwoliło na dopasowanie teoretycznych temperaturowych zależności termosiły do eksperymentalnych ze współczynnikiem zgodności $\approx 95\%$. Należy podkreślić, że zastosowane zależności są poprawne tylko dla struktury regularnej z oddziaływaniami magnetycznymi pomiędzy spinami najbliższych sąsiadów, co ma miejsce w przypadku badanych spineli.

Przeprowadzona analiza termosiły pokazała, że ze wzrostem stechiometrii, tj. gdy $x + y + z \rightarrow 3$, można dostrzec jednoczesny wzrost składowych termosiły związanych z unoszeniem fononowym i magnetycznym oraz malenie składowych dyfuzyjnej i domieszkowej. Ponadto zaobserwowano przesuwanie się w kierunku wyższych temperatur pików pochodzących od składowej fononowej oraz magnonowej.

Obliczone wartości $(S_{ph}/T)_{max}$ oraz $(S_{mag}/T)_{max}$ w funkcji sumarycznej koncentracji kationów (rys. 4.16) sugerują, że wzrost niestechiometrii obniża magnonowe wzbudzenia bardziej aniżeli wzbudzenia fononowe. Można także przypuszczać, że wzbudzenia te są od siebie niezależne. Przytoczone rezultaty wskazują, że niestechiometria pomaga w dyfuzji nośników, oraz że wkład domieszek do wartości termosiły jest tym większy, im większa jest niestechiometria. Jednakże wzrost stechiometrii ułatwia przekaz pędu fononów do gazu elektronowego, jako że rozpraszanie typu fonon-fonon staje się coraz słabsze. Podobnie jest z przekazem pędu magnonów do gazu elektronowego, gdyż wzbudzenia magnonowe są coraz silniejsze. Wydaje się, że w stechiometrycznych monokryształach fale spinowe są słabiej rozpraszane zarówno przez inne fale spinowe, jak i fonony, elektrony i defekty.

Silne wzbudzenia magnonowe obserwowane w tym układzie spinelowym dla monokryształów stechiometrycznych zdają się związane zarówno z mechanizmem podwójnej wymiany, jak i z oddziaływaniami typu RKKY. Wskazuje na to wysoka wartość całki wymiany ($J \approx 175$ K) dla pierwszej strefy koordynacyjnej w porównaniu z wartościami w przypadku innych spineli [99] oraz duża wartość pików składowej magnonowej. Jakościowo fakt ten można wyjaśnić koherentnym przekazem pędu magnonów do elektronów „przeskakujących” po-



Rys. 4.16. Wartości $(S_{ph}/T)_{\text{max}}$ oraz $(S_{mag}/T)_{\text{max}}$ w funkcji sumarycznej koncentracji kationów [40]

między jonami Cr^{3+} a Cr^{4+} lub ewentualnie do dziur w paśmie $3d$ jonów miedzi Cu^{2+} .

Przeprowadzona analiza termosiły w ramach teorii Motta, Debye'a i Blocha pokazała, że na wypadkowe temperaturowe przebiegi termosiły w tym układzie spinelowym składają się przyczynki pochodzące od składowych: dyfuzyjnej, unoszenia magnonowego, unoszenia fononowego oraz składowej domieszkowej. Badania te dowiodły także, że silne ferromagnetyczne sprzężenie realizowane przez mechanizm podwójnej wymiany i oddziaływania typu RKKY sprzyja wzbudzeniom fal spinowych, natomiast wzrost niestechiometrii zmniejsza je. Badania właściwości elektrycznych szeregu $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, a w szczególności analiza termosiły, przemawiają zatem za obrazem transportu elektronowego ujętym w modelu F.K. Lotgeringa [90], w którym wzbudzenia fal spinowych są w korelacji do mechanizmu podwójnej wymiany w paśmie mieszanej wartościowości jonów chromu.

4.3. Szereg spinelowy niestechiometryczny $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$

Układ $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$, podobnie jak $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, jest jednym z najlepiej poznanych układów spinelowych [100]. Podstawianie jonów galu w miejsce jo-

nów miedzi dla koncentracji galu powyżej 0,9 prowadzi do zmiany jego struktury krystalicznej z regularnej na romboedryczną z grupą przestrzenną R3 w przypadku $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ [101]. W układzie tym w zakresie stężeń galu $y < 0,4$ obserwuje się silne, jednoczesne zmniejszanie się temperatur Curie i Curie—Weissa oraz magnetycznego momentu nasycenia [102]. Jony galu wydają się silnie redukować oddziaływania podwójnej wymiany, które występują w spinelu CuCr_2Se_4 pomiędzy jonami chromu Cr^{3+} a jonami chromu Cr^{4+} , prowadząc dla koncentracji galu $y = 0,5$ do stanu szkła spinowego oraz zmiany charakteru przewodnictwa z metalicznego na półprzewodnikowy [101, 103]. K.P. B e l o v, L.I. K o r o l e v a, A.I. K u z m i n y k h, I.V. G o r d e e v et al. [103] sugerują, że stan szkła spinowego w tym spinelu spowodowany jest fluktuacjami w oddziaływaniach nadwymiernych dalekozasięgowych pomiędzy magnetycznie aktywnymi jonami, w których uczestniczą również diamagnetyczne jony w pozycjach tetraedrycznych (Cu lub Ga). Pojawienie się stanu frustracji spinowej koreluje z szybkim spadkiem momentu magnetycznego nasycenia, zachodzącym wraz ze wzrostem zawartości jonów galu w próbce. Stan frustracji spinowej sugeruje występowanie jonów Cr^{2+} na orbitalu t_{2g} w stanie niskospinowym, przy czym spiny tych jonów sprzęgają się antyferromagnetycznie ze spinami jonów Cr^{3+} i Cr^{4+} . Na bazie doświadczalnych zależności namagnesowania nasycenia w funkcji zawartości jonów galu oszacowano koncentracje jonów chromu Cr^{2+} , Cr^{3+} i Cr^{4+} , z których skorzystano do obliczeń stałych oddziaływań magnetycznych, a w szczególności efektywnej stałej oddziaływań wymiennych J_{eff}^{aa} dla pierwszej strefy koordynacyjnej, z zastosowaniem formalizmu wysokotemperaturowego rozwinięcia podatności magnetycznej (rozdz. 3.2). Obliczone parametry magnetyczne dla układu spinelowego $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ zostały zebrane w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Wartości parametrów magnetycznych dla układu spinelowego $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$

Parametry magnetyczne	Y				
	0,036	0,158	0,374	0,394	0,500
X	3,435	3,453	3,138	3,085	—
Θ_{se} [K]	234,0	234,8	213,4	209,8	102,0
Θ_{de} [K]	165,0	103,7	50,3	34,5	—
B [K]	2072,8	1356,8	1057,2	902,4	—
J_{aa} [K]	61,95	52,66	37,31	32,75	0,50
J_{ab} [K]	-7,73	-6,17	-3,85	-3,13	1,05
b_{aa} [K]	157,05	102,80	80,10	68,35	—
b_{ab} [K]	31,41	20,56	16,02	13,67	—
J_{eff}^{aa} [K]	393,59	329,61	321,15	201,59	3,00
J_{eff}^{ab} [K]	-84,00	-68,58	-43,28	-35,53	12,60

Obliczenia, jakie wykonano, opierają się na założeniu, że wkład do paramagnetycznej temperatury Curie—Weissa pochodzi od dwóch oddzielnych mechanizmów oddziaływań wymiennych: nadwymiany i podwójnej wymiany [105], oraz że zastępowanie jonów miedzi Cu^{1+} jonami galu Ga^{3+} w pozycjach tetraedrycznych powoduje zmianę walencyjności jonów chromu w pozycjach oktaedrycznych. Oprócz jonów chromu Cr^{3+} ze spinem $S = 3/2$ i Cr^{4+} ze spinem $S = 1$, mogą występować jony chromu Cr^{2+} ze spinem $S = 1$ (konfiguracja niskospinowa). Przeprowadzona analiza pokazała [104], że dla wszystkich badanych monokryształów wkład nadwymiany oddziaływań do temperatury Curie—Weissa Θ_{CW} jest duży i praktycznie nie zmienia się przy zmianie koncentracji jonów galu. Zmienia się natomiast znacznie wkład oddziaływań podwójnej wymiany oraz wartość sumarycznej całki przeskoaku dla pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej. Ponadto zaobserwowano, że w przypadku pierwszej strefy koordynacyjnej wszystkie stałe oddziaływań wymiany, tj. nadwymiany i podwójnej wymiany, są dodatnie, w przypadku drugiej strefy zaś dotyczy to tylko podwójnej wymiany, oraz że wartości bezwzględne stałych podwójnej wymiany są około dwa razy większe od stałych nadwymiany. Efektywna stała wymiany J_{eff}^{aa} dla wszystkich badanych koncentracji galu jest dodatnia i około pięć razy większa od wartości bezwzględnej efektywnej stałej wymiany J_{eff}^{ab} dla drugiej strefy koordynacyjnej. Dla spinelu $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ stałe nadwymiany $J_{\text{eff}}^{aa} = 0,5 \text{ K}$ i $J_{\text{eff}}^{ab} = 1,05 \text{ K}$ są w przybliżeniu sześć razy mniejsze niż stałe nadwymiany dla próbek z zawartością galu $y \leq 0,4$.

Przedstawione rezultaty sugerują, że jony niemagnetycznego galu silnie wpływają zarówno na oddziaływania magnetyczne, jak i na konfigurację spinową jonów chromu. Obliczenia pokazały także, że wprowadzenie jonów galu raczej indukuje zmianę walencyjności jonów chromu, prowadzącą do silnego zmniejszenia się wartości momentu magnetycznego nasycenia z jednej strony oraz do osłabienia oddziaływań wymiennych z drugiej strony. Zatem oddziaływania magnetyczne, słabnąc wraz ze wzrostem zawartości galu, mogą prowadzić do frustracji momentów magnetycznych, co zaobserwowano dla koncentracji galu równej $y = 0,5$ [103].

Występujący w szeregu spinelowym $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ mechanizm podwójnej wymiany odgrywa istotną rolę w transporcie elektronowym wymuszonym gradientem temperatury. Stosując wspomniane wartości całek wymiany dla pierwszej strefy koordynacyjnej pochodzące od mechanizmu podwójnej wymiany, wykonano, w sposób podobny jak w przypadku spinelu $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$, analizę temperaturowych zależności termosiły (tabela 4.2, rys. 4.17, 4.18).

Eksperymentalne zależności termosiły dla badanych monokryształów zostały zanalizowane zgodnie ze zmodyfikowaną formułą, którą zaproponowali M. M a t o b a, S. A n z a i i A. F u d j i m o r i [53], uzupełnioną o człon uwzględniający oddziaływania magnetyczne [41] i opisany formułą (3.19). Rezultaty analizy termosiły dowiodły, że ze wzrostem zawartości jonów galu

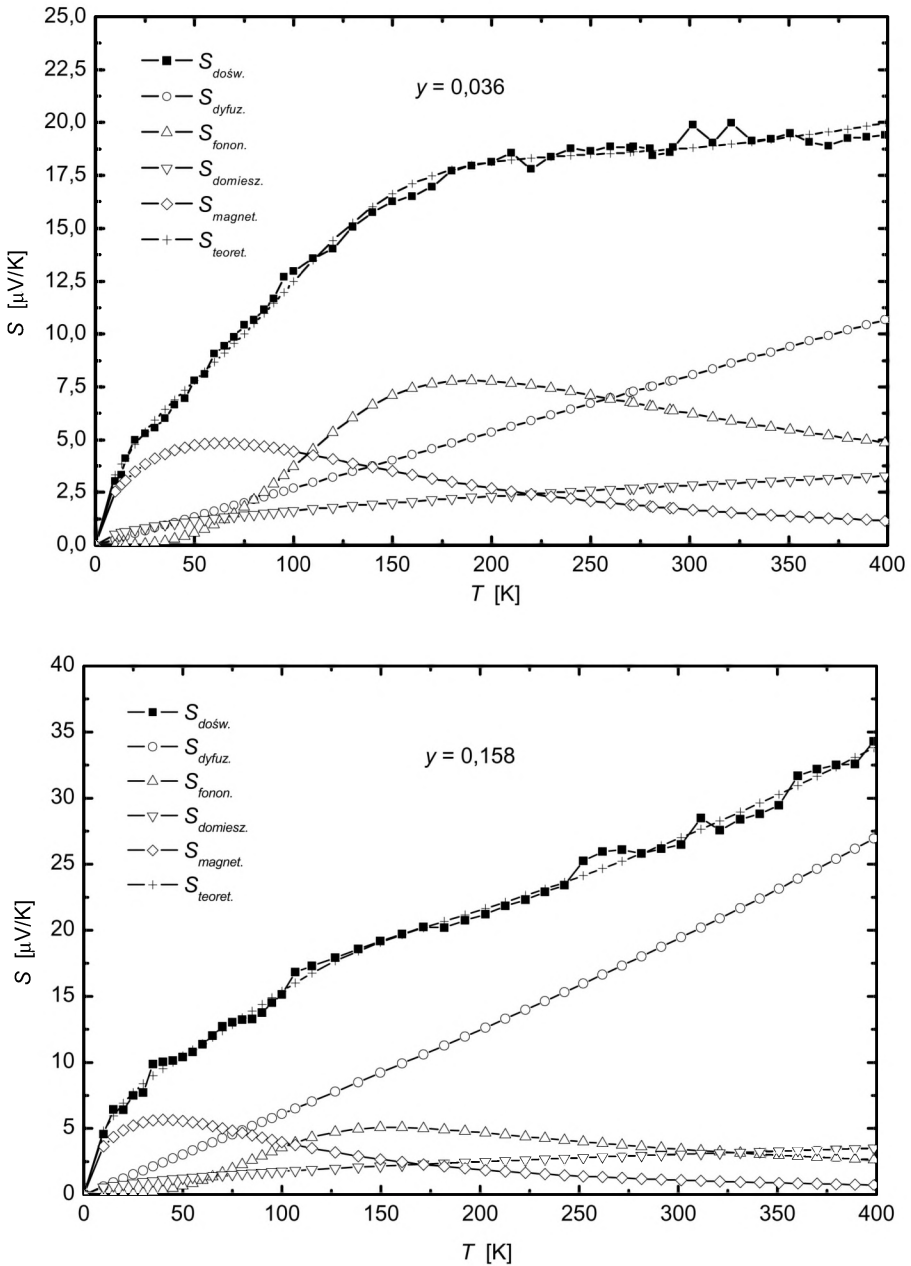
Tabela 4.2. Parametry dopasowania termosiły występujące w równaniu (3.19) dla układu spinelowego $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$

Parametry dopasowania	Y			
	0,036	0,158	0,374	0,394
D [$\mu\text{V}/\text{K}^2$]	0,030	0,076	0,111	0,126
E [$\mu\text{V}/\text{K}^4$]	1,0E-19	1,0E-10	1,0E-19	1,0E-10
F [$\mu\text{V}/\text{K}$]	3,152	2,012	2,806	2,560
G	0,012	0,003	0,002	0,003
H [$\mu\text{V}/\text{K}^{1,5}$]	0,013	0,002	0,012	0,003
I [$\mu\text{V}/\text{K}$]	3,268	0,507	0,536	0,729
K	0,160	0,017	0,012	0,013
R [%]	99,69	99,61	99,76	99,69
Θ_D [K]	475	473	472	472

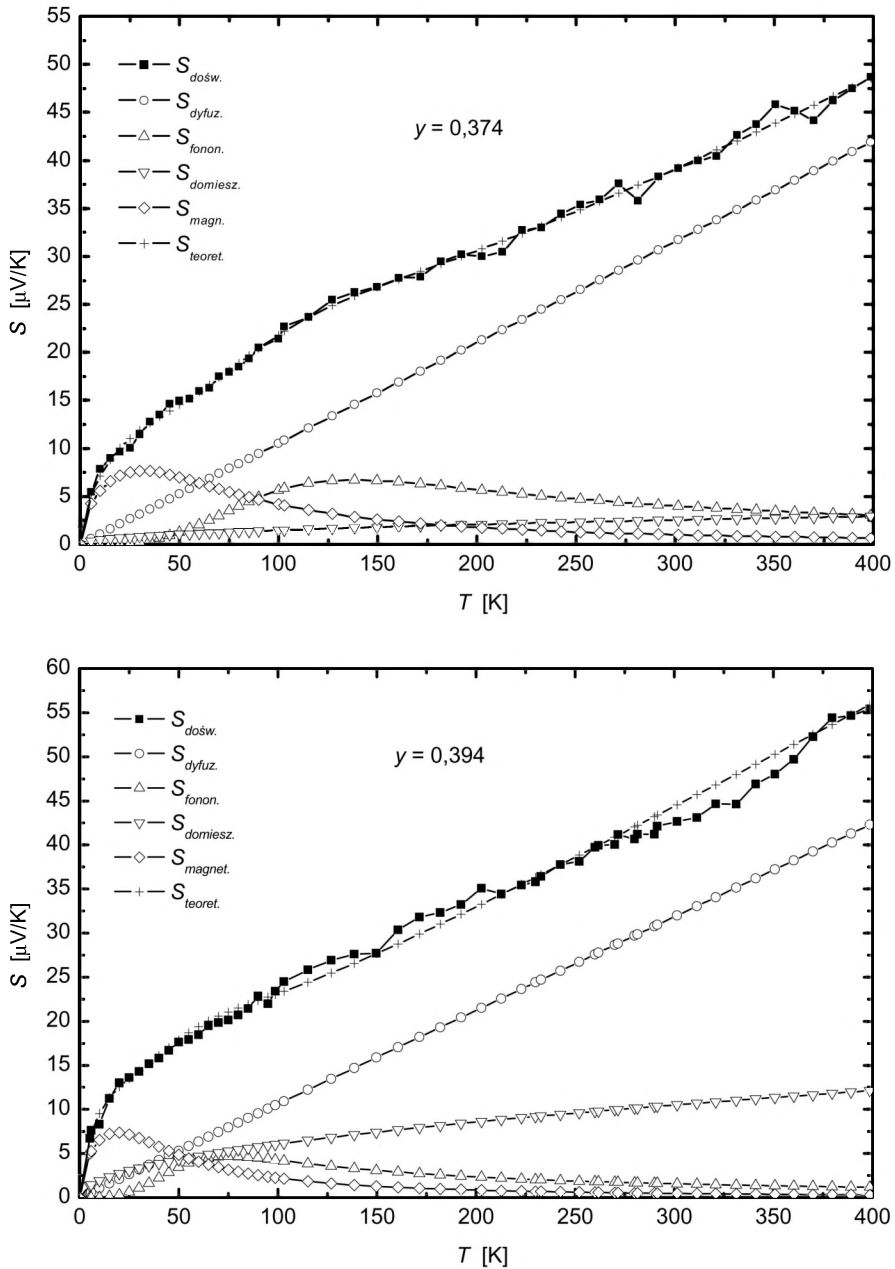
wzrasta wartość składowej dyfuzyjnej termosiły, natomiast wartość składowej związanej z unoszeniem fononowym się zmniejsza, z kolei jej maksymalna wartość przesuwa się w kierunku niższych temperatur — od wartości temperatury ≈ 190 K dla $y=0,036$ do temperatury ≈ 75 K dla $y=0,394$. Wartość składowej związanej z unoszeniem magnonowym zachowuje się przeciwnie — wzrasta i jej maksymalna wartość przesuwa się od temperatury ≈ 60 K dla $y=0,036$ do wartości ≈ 25 K dla $y=0,394$. Nie zaobserwowano natomiast większych zmian wartości dla składowej domieszkowej termosiły w funkcji koncentracji jonów galu.

Rezultaty te sugerują, że wzrost koncentracji galu ułatwia dyfuzję nośników. Jednakże wzrost zawartości galu przeszkadza transferowi pędu fononów do gazu elektronowego, intensywność fononowych wzbudzeń się zmniejsza (stała $(S_{ph}/T)_{\max}$ na rys. 4.19 jest mała) i maksymalna wartość unoszenia fononowego przesuwa się w stronę niższych temperatur. Jest to prawdopodobnie związane z anharmonicznym rozpraszaniem typu fonon-fonon. Odwrotne zachowanie obserwuje się w przypadku przekazu pędu magnonów do gazu elektronowego. W tym przypadku wzbudzenia magnonowe stają się coraz silniejsze wraz ze wzrostem zawartości galu (stała $(S_{mag}/T)_{\max}$ na rys. 4.19 jest duża i wzrastająca), natomiast pik składowej magnonowej termosiły przesuwa się w kierunku niższych temperatur. Można zatem powiedzieć, że wzbudzenia magnonowe w ferromagnetycznym spinelu $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ są połączone z mechanizmem podwójnej wymiany, występującym obok oddziaływań nadwymyennych, podobnie jak w niestechiometrycznych kryształach spinelu $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ dla $y \geq 0,8$ [38] oraz w manganitach, co zaobserwował P.G. de Gennes [106].

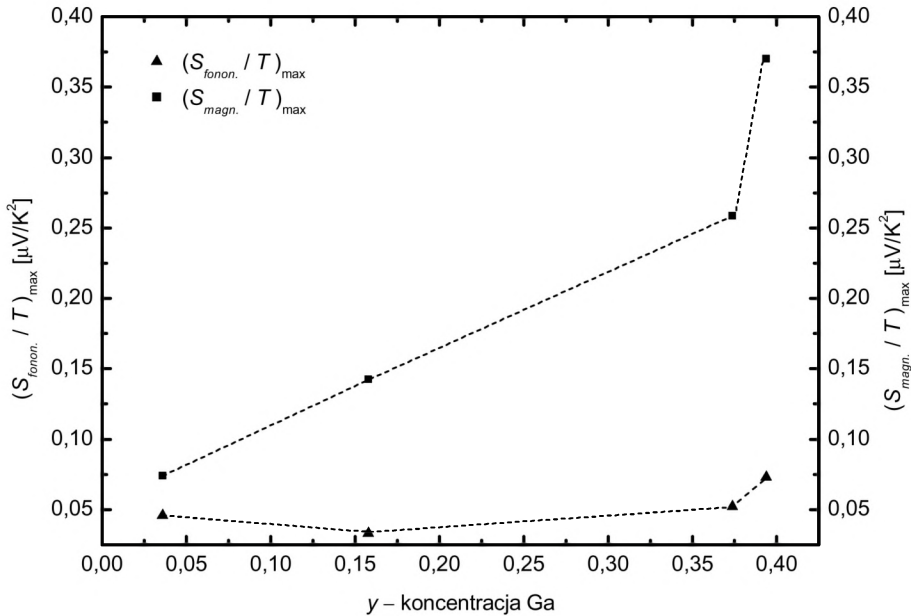
Dla porównania sprzężenie ferromagnetyczne, które jest realizowane tylko przez oddziaływania nadwymienne w spinelu $\text{CdCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Se}_4$ [99], nie daje



Rys. 4.17. Temperaturowe zależności wszystkich badanych przyczynków do termosyły dla monokryształów $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ ($y = 0,036; 0,158$) [41]



Rys. 4.18. Temperaturowe zależności wszystkich badanych przyczynków do termosyły dla monokryształów $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($y = 0,374; 0,394$) [41]



Rys. 4.19. Składowe termosiły fononowa i magnonowa w funkcji zawartości galu w monokryształach $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$

wkładu do wzbudzeń fal spinowych. Duża intensywność wzbudzeń magnonowych porównywalna z intensywnością wzbudzeń unoszenia fononowego w badanych monokryształach może być wynikiem tego, że w mechanizmie podwójnej wymiany zachodzi koherentny przekaz pędu magnonów do elektronów lub dziur transferowanych pomiędzy jonami Cr^{3+} a Cr^{4+} w paśmie $3d$.

Przeprowadzona analiza termosiły silnie zdefektowanego układu $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ w ramach teorii Motta, Debye'a i Blocha pokazała, że na wypadkowe temperaturowe przebiegi termosiły w tym układzie spinelowym składają się przyczynki pochodzące od składowych: dyfuzyjnej, unoszenia magnonowego, unoszenia fononowego oraz składowej domieszkowej. Na położenie oraz wartości pików termosiły składowych magnonowej oraz fononowej mają wpływ zarówno niestechiometria układu, jak i rodzaj oddziaływań magnetycznych. W monokryształach bardziej stechiometrycznych wyraźnie dominującą składową termosiły jest składowa dyfuzyjna. W miarę wzrostu koncentracji jonów galu, prowadzącej do wzrostu niestechiometrii i osłabienia oddziaływań ferromagnetycznych realizowanych mechanizmem podwójnej wymiany, maksimum przyczynku do termosiły związanego z unoszeniem magnetycznym wzrasta i przesuwa się w kierunku niższych temperatur. Zatem, podobnie jak w układzie $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$, koherentny przekaz pędu magnonów do elektronów lub dziur ułatwia wzbudzenia fal spinowych.

4.4. Szereg spinelowy stechiometryczny $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$

Monokryształy układu $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ są nowym układem spinelowym. Strukturalne i magnetyczne badania szeregu spinelowego $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ [42] dowiodły, że materiał ten krystalizuje (struktura regularna, grupa przestrzenna $Fd3m$) w ograniczonym zakresie stężeń antymonu ($x \leq 0,1$).

Skrajny spinel CdCr_2Se_4 jest półprzewodnikiem ferromagnetycznym typu p [107]. Jony kadmu Cd^{2+} ulokowane są w pozycjach tetraedrycznych, a jony chromu Cr^{3+} zajmują pozycje oktaedryczne. Właściwości magnetyczne tego układu są rezultatem konkurencji dominujących oddziaływań pomiędzy jonami chromu Cr^{3+} jako najbliższymi sąsiadami oraz słabszych oddziaływań nadwymiarowych pomiędzy dalszymi jonami chromu. Temperatura Curie T_C zmienia się w zakresie od 129 K do 142 K, w zależności od metody otrzymania oraz od niestechiometrii spinelu [99, 108].

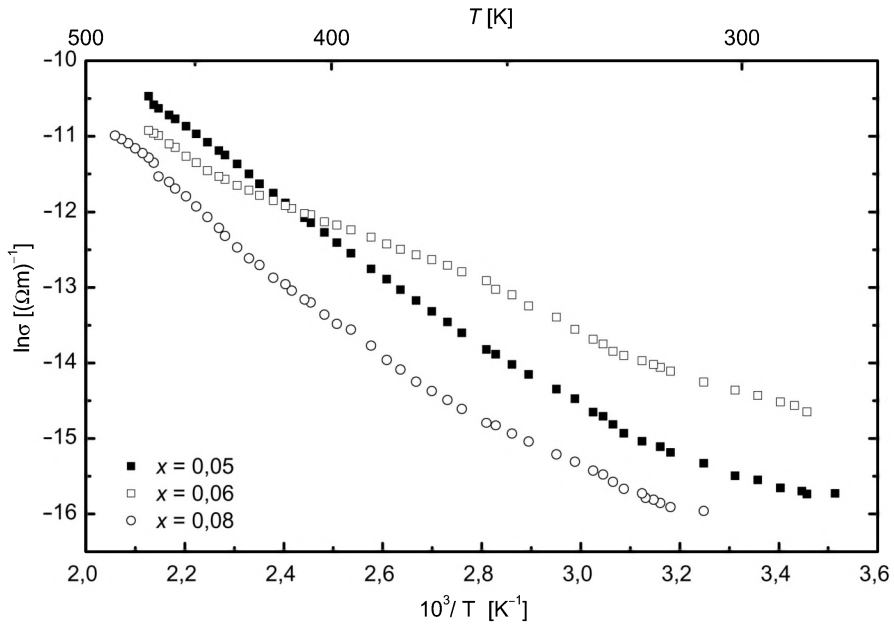
Podstawianie diamagnetycznych jonów antymonu w miejsce jonów chromu w spinelu CdCr_2Se_4 (w małym zakresie stężeń) prowadzi do osłabienia oddziaływań ferromagnetycznych zarówno dalekiego, jak i bliskiego zasięgu (zmniejszanie się temperatury Curie T_C oraz temperatury Curie—Weissa Θ_{CW} — tabela 4.3). Natomiast w izostrukтурalnym szeregu $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ podstawianie jonów kadmu jonami miedzi (w małym zakresie stężeń) daje uporządkowanie ferrimagnetyczne, w którym oddziaływanie dalekiego zasięgu nieznacznie maleje, a oddziaływanie bliskiego zasięgu rośnie [29, 30, 43, 109].

Wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego oraz termosiły dla badanego układu zostały zaprezentowane na rys. 4.20—4.22 oraz zebrane w tabeli 4.3.

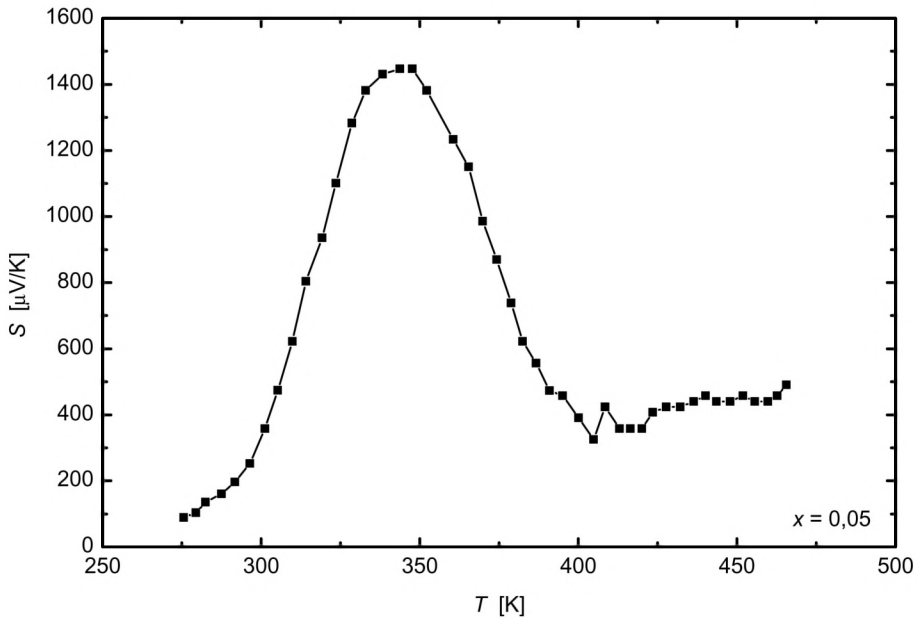
W przypadku wszystkich badanych monokryształów zaobserwowano ujemną wartość temperaturowego współczynnika oporności α_{TCR} , natomiast powyżej temperatury 337 K — dodatnią wartość termosiły. Sugeruje to, że wszystkie badane monokryształy są ferromagnetycznymi półprzewodnikami (tabela 4.3,

Tabela 4.3. Właściwości fizyczne spinelu $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$

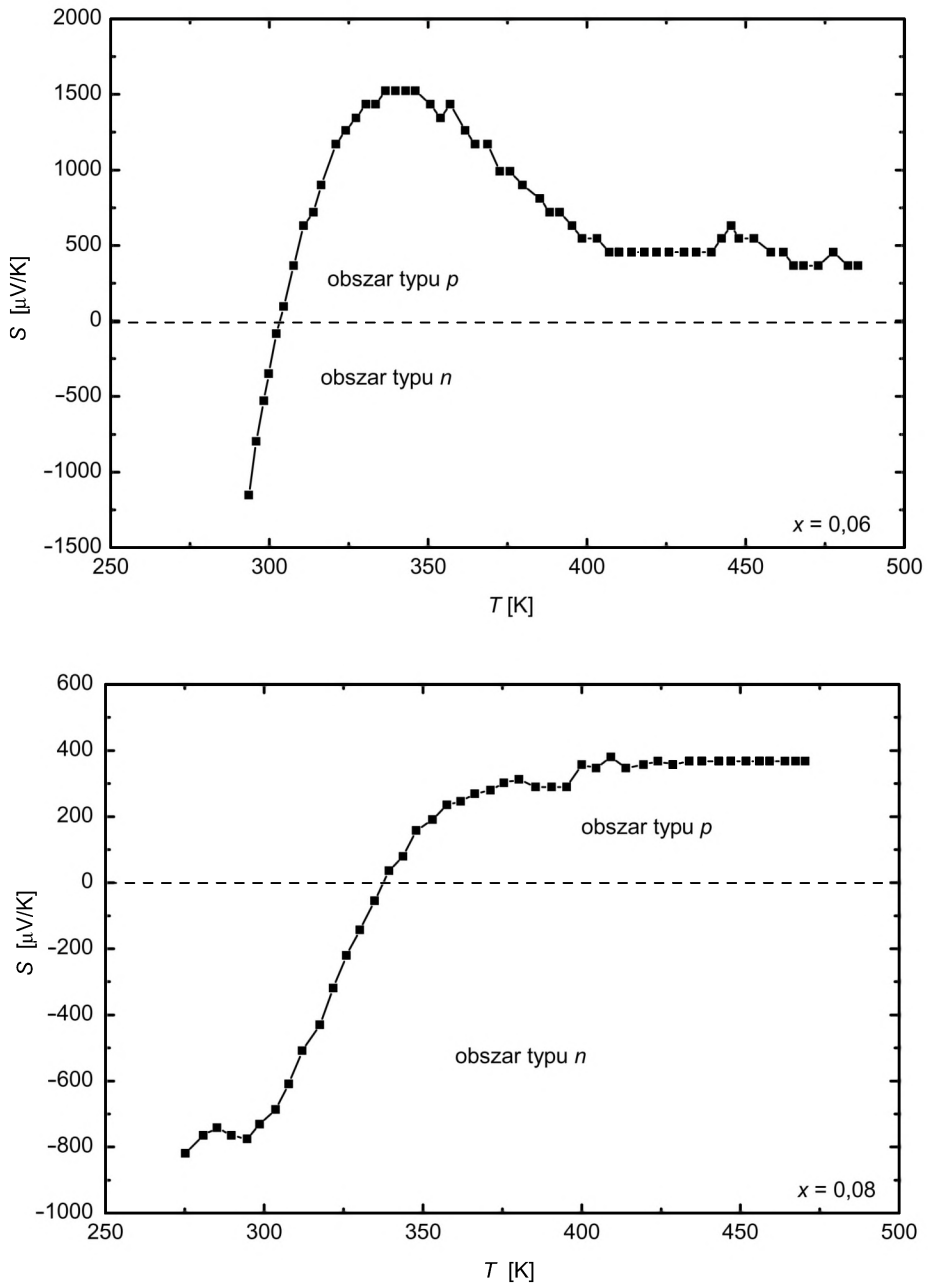
Właściwości fizyczne	x			
	0,00	0,05	0,06	0,08
a [pm]	1075,50	1076,22	1074,61	1069,73
u	0,390	0,3891	0,3891	0,3895
α_{TCR} [10^{-3}K^{-1}]	-21,45	-17,5	-16,32	-12,31
$E_{A(300\text{ K})}$ [eV]	0,206	0,175	0,159	0,102
$E_{A(450\text{ K})}$ [eV]	—	0,445	0,233	0,55
T_C [K]	129,0	114,0	112,5	111,8
Θ_{CW} [K]	166,2	115,0	112,5	111,4



Rys. 4.20. Przewodnictwo elektryczne układu spinelowego $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ [42]



Rys. 4.21. Zależność temperaturowa termosity układu spinelowego $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ dla $x = 0,05$ [42]



Rys. 4.22. Zależność temperaturowa termosity układu spinelowego $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ dla $x = 0,06$ i $x = 0,08$ [42]

rys. 4.20—4.22). Kształt krzywych przewodnictwa, w szczególności dla $x = 0,5$, sugeruje istnienie mobilnej przerwy energetycznej związanej z przewodnictwem hoppingowym. Przejście ze stanu przewodnictwa domieszkowego do samoistnego zachodzi przez wiele aktywowanych termicznie stanów zlokalizowanych w przerwie energetycznej. Świadczy o tym również kształt temperaturowej zależności termosiły w obszarze temperatur powyżej 350 K. W przypadku koncentracji $x = 0,06$ i $x = 0,08$ jonów antymonu w temperaturach 308 K i 337 K zaobserwowano zmianę znaku termosiły z ujemnego na dodatni. Wynik ten sugeruje, że jony chromu Cr^{3+} nie są źródłem nośników w tym układzie spinelowym, ponieważ w pozycjach oktaedrycznych mają 3 elektrony na orbitalu t_{2g} w konfiguracji wysokospinowej. Obecność niezerowej wartości przewodnictwa elektrycznego w badanym układzie spinelowym może być związana z istnieniem wakansji jonowych. Elektrony z wierzchołka pasma walencyjnego są aktywowane na wakansowe poziomy akceptorowe z małą wartością energii aktywacji ($\sim 0,16$ eV), w porównaniu z dużą wartością przerwy energetycznej $E_g = 1,32$ eV dla spinelu CdCr_2Se_4 [110] w temperaturze pokojowej. Dla kryształów z $x = 0,06$ i $x = 0,08$ formowane są dwa poziomy wakansowe — jeden powyżej pasma walencyjnego, a drugi poniżej pasma przewodnictwa z energiami aktywacji $E_a = 0,10$ — $0,21$ eV, odpowiedzialnymi za zmianę znaku termosiły z ujemnego na dodatni. Z teorii termosiły wiadomo, że na jej wartość wypadkową składają się przyczynki pochodzące od dyfuzji, unoszenia fononowego i magnetycznego oraz związane z defektami lub przeskokiem nośników. Z przeprowadzonych badań wynika, że ze wzrostem zawartości jonów antymonu maleje udział składowej fononowej, aż do jej zaniku dla $x = 0,08$, przy jednoczesnym wzroście składowej dyfuzyjnej (rys 4.21—4.22). Maksimum składowej magnetycznej znajduje się w obszarze uporządkowania magnetycznego w niskich temperaturach, zatem pochodzący od niej przyczynki do termosiły w zakresie pomiarowym badanych spineli nie występuje lub jest zaniedbywalnie mały.

Obserwowane przewodnictwo jest wynikiem konkurencji pomiędzy przewodnictwem dziurowym a elektronowym. Przemawia za tym obserwowana zmiana znaku termosiły. Dominującą rolę w tym procesie odgrywają diamagnetyczne jony antymonu Sb^{3+} ($5s^2$), które wbudowywane w miejsce chromu Cr^{3+} ($3d^3$) nie wnoszą przyczynku do przewodnictwa elektrycznego. Zatem podstawowym mechanizmem w tym przypadku wydaje się mechanizm wakansowy, w którym główną funkcję pełnią wakansje w podsieci kationowej i anionowej, odgrywające rolę odpowiednio akceptorów i donorów. Obserwowane zmniejszenie się przewodnictwa wraz ze wzrostem koncentracji jonów antymonu zdaje się związane z częściową kompensacją ładunku w tzw. wakansowych centrach rekombinacji.

4.5. Spinel HgCr_2Se_4 domieszkowany miedzią

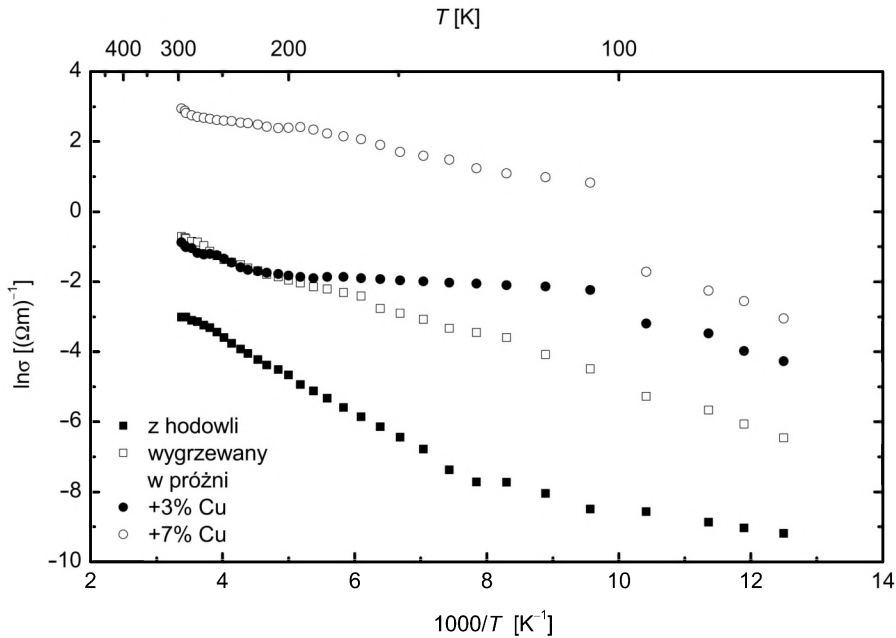
Spinel HgCr_2Se_4 jest półprzewodnikiem ferromagnetycznym z temperaturą Curie T_C równą ~ 110 K i paramagnetyczną temperaturą Curie—Weissa Θ_{CW} równą ~ 192 K [111—113]. Wyrzwanie monokryształów HgCr_2Se_4 w atmosferze selenu lub rtęci powoduje kompensację wakansji, dając odpowiednio przewodnictwo elektryczne typu p lub n [117]. Monokryształy spinelu HgCr_2Se_4 niepoddawane obróbce termicznej (*as grown*) w temperaturze pokojowej są zazwyczaj półprzewodnikami typu p z wartością współczynnika Seebecka około $312 \mu\text{V/K}$ [115]. Domieszkowanie atomami indu monokryształów HgCr_2Se_4 zmniejsza wartość termosiły, której znak w niskich temperaturach ($T < T_C$) staje się ujemny [116]. Ponadto zaobserwowano, że w układzie $\text{Hg}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($\text{A} = \text{Ag}, \text{In}$) ze wzrostem koncentracji x kationów srebra oporność elektryczna maleje, natomiast silnie wzrasta wraz ze wzrostem koncentracji jonów indu. W układzie $\text{HgCr}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$, w którym jony indu lokują się w pozycjach oktaedrycznych, ze wzrostem koncentracji indu oporność elektryczna zachowuje się przeciwnie.

Magnetyczne badania monokryształów $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,07$) otrzymanych metodą transportu chemicznego ujawniły, że ze wzrostem koncentracji miedzi temperatura Curie T_C tego układu wolno wzrasta i dla monokryształów z 7% miedzi wynosi około 125 K [114].

Badania elektryczne [44] monokryształów z 3% i 7% jonów miedzi dowiodły, że wszystkie analizowane monokryształy są półprzewodnikami typu p . Ponadto zaobserwowano, że ze wzrostem koncentracji miedzi następuje wzrost przewodnictwa elektrycznego, zmniejszanie się energii aktywacji E_A oraz zmniejszanie się wartości termosiły. Powyżej temperatury T_C w przypadku wszystkich badanych monokryształów na zależnościach temperaturowych termosiły zaobserwowano pik.

Rezultaty pomiarów przewodnictwa elektrycznego σ oraz termosiły S w funkcji temperatury zostały przedstawione na rys. 4.23 i 4.24, a także w tabeli 4.4 [44].

W układzie $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ wzrost przewodnictwa elektrycznego wraz ze wzrostem koncentracji jonów miedzi wydaje się związany z pojawieniem się pasma mieszanej walencyjności jonów chromu (Cr^{3+} , Cr^{4+}) oraz wakansji rtęciowych. Znalazło to odzwierciedlenie między innymi w badaniach anizotropii [118]. Wakansje rtęciowe mogą być powodem obserwowanego przewodnictwa dziurowego (typu p), jednakże głównym źródłem wzrostu koncentracji dziur jest mieszana walencyjność jonów chromu. Mechanizm podwójnej wymiany magnetycznej jest efektem przeskoku elektronów pomiędzy jonami Cr^{3+} a Cr^{4+} , dając silny wkład do obserwowanego wzrostu przewodnictwa. Potwierdza to model F.K. Lotgeringa [119] dla spinelu CuCr_2Se_4 , w którym pasmo mieszanej

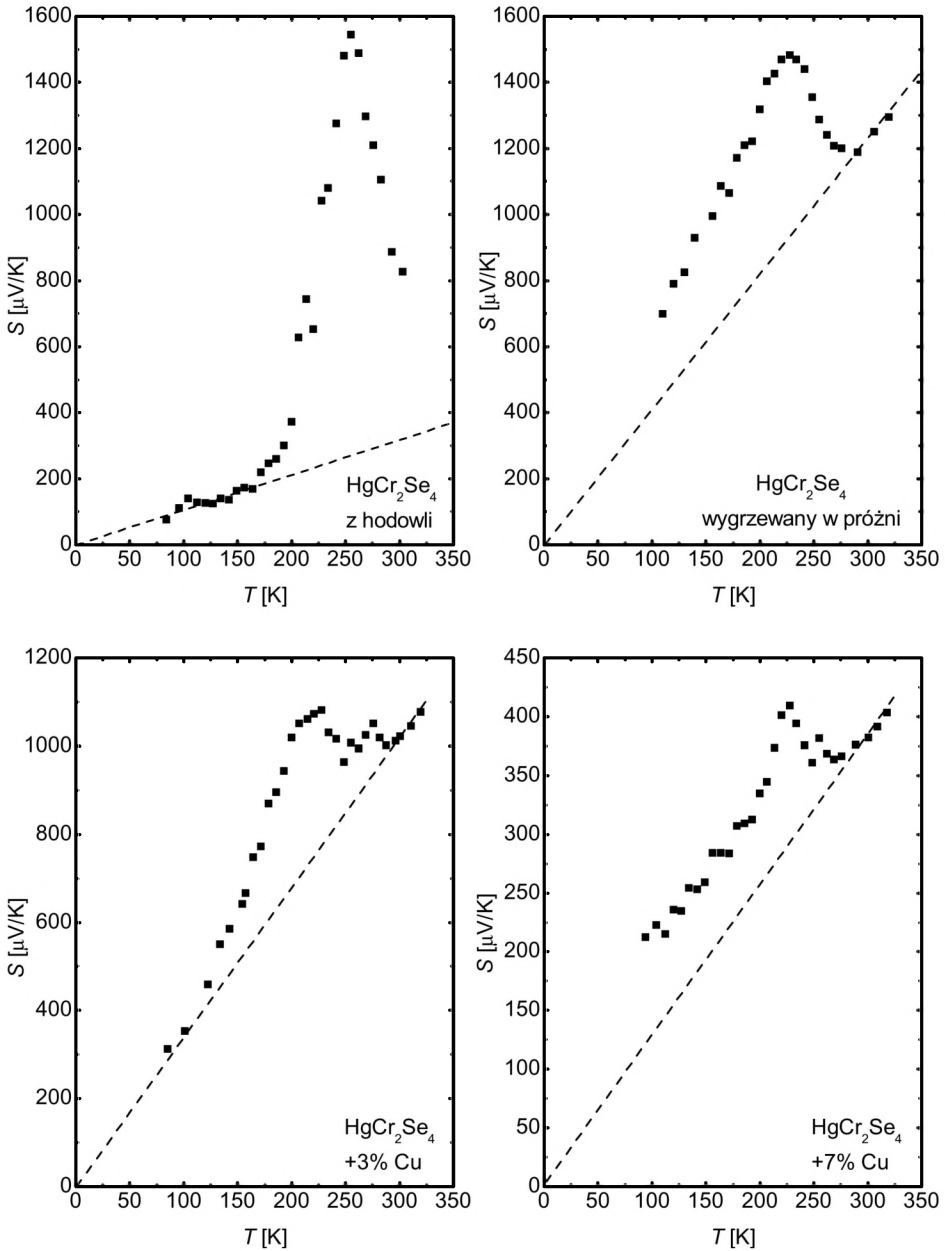


Rys. 4.23. Przewodnictwo elektryczne σ monokryształów $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ [44]

walencyjności jonów chromu jest zajęte w połowie, a stosunek koncentracji jonów $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ jest równy jedności. Rozważania te znajdują odzwierciedlenie we właściwościach monokryształów domieszkowanych jonami miedzi (3% i 7%), gdzie zaobserwowano skok przewodnictwa elektrycznego (rys. 4.23). Natomiast takiego skoku nie stwierdzono zarówno w przypadku monokryształów wygrzewanych w próżni, jak i otrzymanych bezpośrednio z „hodowli” (przewodnictwo zmienia się zgodnie z zależnością Arrheniusa). Wygrzewane

Tabela 4.4. Właściwości fizyczne spinelu $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$

Właściwości fizyczne	$\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$			
	z hodowli	wygrzewany w próżni	3% Cu	7% Cu
a [pm]	1073,6(1)	1069,4(1)	1071,7(1)	1069,1(8)
u	0,3896(1)	0,3893(9)	0,3895(1)	0,3895(1)
ρ [Ωm]	20,31	2,66	2,18	0,06
α_{TCR} [10^{-3}K^{-1}]	-9,66	-9,64	-7,42	-4,03
E_A [eV]	0,12	0,10	0,07	0,03
S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	825,6	1249,8	1021,7	381,6
S_d [$\mu\text{V}/\text{K}$]	222,9	1225,7	1011,2	377,1
β [%]	20,24	21,27	20,71	20,18



Rys. 4.24. Zależności temperaturowe termosiły S dla monokryształów $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ w zależności od warunków syntezy i stopnia domieszkowania jonami miedzi. Liniją przerywaną zaznaczono składową dyfuzyjną S_d termosiły [44]

w próżni monokryształy HgCr_2Se_4 wydają się półprzewodnikami samoistnymi (rys. 4.23). W nieuporządkowanych układach (stopach) w temperaturze pokojowej rozpraszanie nośników związane ze statystycznie rozłożonymi atomami rtęci, miedzi i chromu i/lub wakansjami i defektami międzywęzłowymi może prowadzić do nieliniowego zmniejszenia się rezystancji elektrycznej ze wzrostem koncentracji x jonów miedzi. W badanych monokryształach dominują defekty, na co wskazuje duża wartość parametru wakansowego β [77]. Mogą one być źródłem tzw. wakansowych centrów rekombinacyjnych [38], powodując częściową kompensację ładunku (elektronów skaczących pomiędzy jonami Cr^{3+} , Cr^4). Rysunek 4.24 dowodzi, że termosila badanych monokryształów zawiera dwie diametralnie różniące się składowe, tj. składową dyfuzyjną S_d i składową związaną z unoszeniem fononowym S_f (obecność pików na temperaturowych zależnościach termosily powyżej temperatury T_C). W przypadku monokryształów niewygrzewanych w próżni oraz z 3% zawartością miedzi poniżej temperatury Curie $T_C = 106$ K składowa dyfuzyjna termosily jest dominująca, nie obserwuje się natomiast składowej magnonowej. Może to być związane z dużym zdefektowaniem struktury spinelowej (duża wartość parametru β), które silnie przeszkadza elementarnym wzbudzeniom w ciałach stałych. Jednakże we wszystkich badanych monokryształach w wyższych temperaturach, tj. powyżej temperatury T_C , obserwuje się składową termosily związaną z unoszeniem fononowym.

Przeprowadzona analiza sugeruje, że decydującym czynnikiem w sposób istotny wpływającym na przewodnictwo elektryczne badanych monokryształów HgCr_2Se_4 jest stopień domieszkowania, a nie rodzaj obróbki termicznej. Ze wzrostem koncentracji jonów miedzi obserwuje się zarówno wzrost przewodnictwa oraz osobliwość w okolicach temperatury T_C . W badanych monokryształach, niezależnie od stopnia domieszkowania jonami miedzi, występuje porównywalne zdefektowanie struktury spinelowej. Ze wzrostem koncentracji jonów miedzi obserwuje się zmianę mechanizmu przewodnictwa elektrycznego z wakansowego na pasmowy. Fakt ten znajduje także potwierdzenie w obserwowanych temperaturowych przebiegach termosily. We wszystkich badanych monokryształach, w temperaturach poniżej temperatury T_C , nie stwierdzono przyczynku do termosily pochodzącego od wzbudzeń magnonowych. Zatem w niskich temperaturach zdefektowanie struktury spinelowej (wakansje) istotnie ogranicza koherentny przekaz pędu magnonów do nośników prądu. Natomiast w wyższych temperaturach istnienie przyczynku fononowego (*phonon drag*) do termosily sugeruje mniejszą rolę wakansji w procesie transportu elektronowego wymuszonego gradientem temperatury.

5. Podsumowanie

W niniejszej pracy omówiono zagadnienia transportu elektronowego wymuszonego gradientem temperatury w wybranych spinelach chromowych: $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$, $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$, $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ oraz $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, w ramach teorii Motta, Debye'a i Blocha. Przeprowadzona analiza temperaturowych zależności termosiły pokazała, że na jej wypadkową wartość składają się przyczynki pochodzące od następujących składowych: dyfuzyjnej, unoszenia fononowego, unoszenia magnetycznego oraz składowej domieszkowej. We wszystkich analizowanych układach zaobserwowano, że dominującą składową termosiły jest składowa dyfuzyjna. Jej wartość w badanym zakresie temperatur nie przekracza wartości $100 \mu\text{V/K}$ i jest o rząd wielkości większa aniżeli w klasycznych metalach. Dowiedziono, że istnieje ścisła korelacja pomiędzy oddziaływaniami magnetycznymi realizowanymi za pomocą mechanizmu podwójnej wymiany a występowaniem składowej termosiły związanej ze wzbudzeniami fal spinowych. Czynnikiem, który wspomaga zjawisko koherentnego przekazu pędu magnonów do nośników prądu, wydaje się także oddziaływanie RKKY. Zaobserwowano, że czynnikiem w sposób istotny wpływającym na intensywność (wartość) magnetycznej składowej termosiły jest również zdefektowanie struktury spinelowej. W układach, w których występuje duże zdefektowanie, obserwuje się zmniejszanie się wartości termosiły oraz przesuwanie się jej maksimum w kierunku niższych temperatur. Innym czynnikiem, który istotnie zwiększa wartość termosiły, jest zjawisko związane z unoszeniem fononowym. Uzyskane rezultaty sugerują, że niestechiometria układu nie ma większego wpływu na wartość składowej fononowej oraz położenie jej maksimum temperaturowego.

Analiza termosiły ujawnia także, że w układach, w których dominuje mechanizm podwójnej wymiany, mamy do czynienia z transportem elektronowym w paśmie mieszanej wartościowości jonów chromu. Z kolei brak tego mechanizmu potwierdzony badaniami XANES i EXAFS ujawnia hoppingowy charakter transportu elektronowego w przerwie zabronionej, który w połączeniu

z dynamiczną dystorsją pozycji tetraedrycznych i oktaedrycznych w komórce elementarnej spinelu prowadzi do przewodnictwa polaronowego.

Z przeprowadzonych badań wynika, że spinelami chromowymi o największej wydajności termoelektrycznej są układy stechiometryczne, które charakteryzują się maksymalną wartością $(S_{mag}/T)_{max}$ i minimalną wartością $(S_{fon}/T)_{max}$.

Zaprezentowane badania potwierdzają, że rodzaj struktury magnetycznej, mechanizm oddziaływań magnetycznych, niestechiometria, a także zdefektowanie struktury krystalicznej silnie modyfikują transport elektronowy wymuszony gradientem temperatury w materiałach o strukturze spinelowej.

Panom prof. dr. hab. Tomaszowi Stobieckiemu i prof. dr. hab. Wojciechowi Suskiemu jestem wdzięczny za cenne uwagi redakcyjne, które pozwoliły nadać pracy ostateczny kształt.

Serdecznie dziękuję także Panu prof. dr. hab. Jerzemu Warczewskiemu, Kierownikowi Zakładu Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, za stworzenie warunków do realizacji niniejszej pracy i cenne uwagi w trakcie jej wykonywania.

Paniom dr Izabeli Jendrzewskiej i dr Ewie Malickiej z Zakładu Krystalografii Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego dziękuję za udostępnienie do badań monokryształów oraz za wskazówki dotyczące preparatyki i stechiometrii próbek.

Z kolei Panom prof. dr. hab. Tadeuszowi Groniowi i prof. dr. hab. Józefowi Krokowi-Kowalskiemu składam podziękowania za liczne dyskusje i cenne uwagi w trakcie wykonywania niniejszej pracy.

6. Literatura

- [1] M. Telkes, *Int. J. Appl. Phys.*, 18, 1116 (1947).
- [2] F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, London, Inforsearch Ltd. (1957).
- [3] F. Ioffe, *Physics of Semiconductors*, New York, Academic Press Inc. (1960).
- [4] H.J. Goldsmid, *Application of Thermoelectricity*, London, Methuen (1960).
- [5] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, *Thermoelectricity*, Berlin, Springer-Verlag (2000).
- [6] D.T. Morelli, T. Caillat, J.P. Fleurial, A. Borshchevsky et al., *Phys. Rev. B* 51, 9622 (1995).
- [7] D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton, FL, CRC Press (1995).
- [8] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge, *Science*, 297, 2229—2232 (2002).
- [9] J.P. Heremans, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 793, 3—14 (2004).
- [10] J.P. Heremans, *Acta Phys. Polon. A*, 108, 609 (2005).
- [11] M.G. Kanadzidis, *Semicond., Semimet.*, 69, 51 (2000).
- [12] C. Uher, *Semicond., Semimet.*, 69, 139 (2000).
- [13] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, *Science*, 272, 1325 (1996).
- [14] J. Poon, *Semicond., Semimet.*, 70, 37 (2001).
- [15] I. Terasaki, Y. Ishii, D. Tanaka, K. Takahata et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L65 (2001).
- [16] B.C. Sales, B.C. Chakonmakos, D. Mandrus, J.W. Sharp et al., *J. Solid State Chem.*, 146, 528 (1999).
- [17] C.S. Nolas, C.A. Slack, S.B. Schujman, *Semicond. Semimet.*, 69, 255 (2001).
- [18] S. Lattner, Bu Xianhui, N. Blake, H. Metin et al., *J. Solid State Chem.*, 151, 61 (2000).
- [19] T.M. Tritt, R.T. Littleton, *Semicond. Semimet.*, 70, 179 (2001).
- [20] G.J. Snyder, T. Caillat, J.P. Fleurial, *Mat. Res. Inn.*, 5, 67 (2001).
- [21] P. Spitzer, *J. Phys. Chem. Solids.*, 31, 19 (1970).
- [22] J. DiSalvo, *Science*, 285, 703 (1999).

- [23] G.J. Snyder, T. Caillat, J.P. Fleurial, *Thermoelectric Materials 1998 — Next Generation Materials for Small Scale Refrigeration and Power Generation Applications*, Eds. T.M. Tritt, M.G. Kanatzidis et al. (Materials Research Society, Warrendale, PA, (1999), vol. 545, p. 333.
- [24] G.J. Snyder, T. Caillat, J.P. Fleurial, *Phys. Rev. B*, 62, 15, 10185—10193 (2000).
- [25] *Magnetic and other properties of oxides and related compounds*, Eds. K.H. Hellwege, A.M. Hellwege, Landolt-Börnstein (Berlin, Springer-Verlag, 1970), Vol. NS III/4b.
- [26] *Magnetic and other properties of oxides and related compounds*, Eds. K.H. Hellwege, A.M. Hellwege, Landolt-Börnstein (Berlin, Springer-Verlag, 1978), Vol. NS III/12b.
- [27] *Semiconductors*, Eds. O. Madelung, M. Schulz, Landolt-Börnstein (Berlin, Springer-Verlag, 1970), Vol. NS III/17h.
- [28] F.K. Lotgering, R.P. van Stapele, *J. Phys. Chem. Solids.*, 30, 799 (1969).
- [29] K.G. Nikiforov, S.I. Radautsan, W.E. Teelevan, *Sulfochromit kadmiya*, Kishinev, Shtinica (1981).
- [30] W.W. Tsurkan, S.I. Radaustan, W.E. Teelevan, *Magnitnyje poluprovadniki na osnove selenochromita*, Kishinev, Shtinica (1984).
- [31] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A*32, 751 (1976).
- [32] J. Krok-Kowalski, J. Warczewski, K. Nikiforov, *J. Alloys Compd.*, 315, 62 (2001).
- [33] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C. Foiles, D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals*, New York, Plenum (1976).
- [34] R.D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, London, Taylor & Francis (1972).
- [35] H. Duda, I. Jendrzejevska, T. Groń, J. Warczewski, J. Krok-Kowalski, Z. Kukuła, *Transport phenomena in the $ZnCr_{2-x}Ni_xSe_4$ p type spinel semiconductors*, *Physics of Electronic Materials*, Kaluga, KSPU Press, (2005), s. 193—194.
- [36] H. Duda, I. Jendrzejevska, T. Groń, S. Mazur, P. Zajdel, A. Kita, *Influence of vacancies on the electrical properties of the $ZnCr_{2-x}Ni_xSe_4$ spinels*, *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 80—86 (2007).
- [37] H. Duda, T. Groń, I. Jendrzejevska, S. Mazur, P. Zajdel, A. Kita, *Polaron conductivity of the strongly defective $ZnCr_{2-x}Ni_xSe_4$ spinel*, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 4, 1309—1312 (2007).
- [38] T. Groń, H. Duda, J. Warczewski, *Influence of valence of the substituted cations on the electrical properties of the magnetically modulated spinels $Zn_{1-x}A_xCr_2Se_4$ ($A = Cu, Ga_{2/3}$)*, *Phys. Rev. B*, 41, 12424 (1990).
- [39] T. Groń, I. Jendrzejevska, S. Gołabek, H. Duda, A. Krajewski, K. Bärner, *The thermoelectric power of ferromagnetically ordered $Zn_xCu_yCr_zSe_4$ single crystals*, *Physica B*, 327, 88—95 (2003).
- [40] T. Groń, A. Krajewski, H. Duda, P. Urbanowicz, *Influence of non-stoichiometry on the lattice excitations in the $Zn_xCu_yCr_zSe_4$ p type spinel ferromagnetic conductors*, *Physica B*, 373, 245—252 (2006).

- [41] T. Groń, S. Mazur, H. Duda, J. Krok-Kowalski, E. Malicka, *Effect of double exchange on thermoelectric power of CuGaCrSe*, Physica B, 311, 371—379 (2006).
- [42] E. Malicka, H. Duda, T. Groń, S. Mazur, A. Waśkowska, R. Sitko, *On the n-p phase transition in CdCr_{2-x}Sb_xSe₄*, J. Alloys Comp., 442, 186 (2007).
- [43] H. Duda, J. Warczewski, T. Groń, J. Magn. Magn. Mater., 88, 55 (1990).
- [44] T. Groń, H. Duda, A. Krajewski, J. Kusz, J. Warczewski, K.G. Nikiforov, Rad. Eff. Def. Sol., 157, 1111 (2002).
- [45] M. Ziman, *Electrons and phonons*, London, Oxford University Press (Clarendon) (1960).
- [46] F.J. Blatt, *Physics of Electronic Conduction of Solids*, New York, McGraw-Hill (1968).
- [47] M. Bailyn, Phys. Rev., 157, 480 (1967).
- [48] P.M. Chaikin, *Organic Superconductivity*, Eds. V.Z. Kresin, W.A. Little, New York, Plenum Press (1990).
- [49] N.F. Mott, *Conduction in non-crystalline materials*, New York, Oxford University Press (1987).
- [50] M. Ziman, *Wstęp do teorii ciała stałego*, Warszawa, PWN (1977).
- [51] F.J. Blatt, *Fizyka zjawisk elektronowych w metalach i półprzewodnikach*, Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe (1973).
- [52] H.J. Trodahl, Phys. Rev. B, 51, 6175 (1995).
- [53] M. Matoba, S. Anzai, A. Fudjimori, J. Phys. Soc. Jpn., 63, 1429 (1994).
- [54] *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*, Ed. D.M. Rowe, Taylor & Francis, CRC Press (2006).
- [55] T. Kasuya, Prog. Theor. Phys., 22, 227 (1959).
- [56] M. Bailyn, Phys. Rev., 126, 2040 (1962).
- [57] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, New York, Wiley (1971).
- [58] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, New York—London, Academic Press (1974).
- [59] L.E. Gurevich, I.J. Korenblit, Fiz. Tverd. Tela, 8, 2471 (1964).
- [60] M. Roesler, Phys. Stat. Solidi, 7, K75 (1964).
- [61] M. Dixon, F.E. Hoare, T.M. Holden, D.E. Moody, Proc. Roy. Soc. Lond., A285, 561 (1965).
- [62] F.J. Blatt, D.J. Flood, V. Rowe, P.A. Schroeder, J.E. Cox, Phys. Rev. Lett., 18, 395 (1967).
- [63] J.D. Wasscher, C. Haas, Phys. Lett., 8, 302 (1964).
- [64] N.-L.H. Liu, D. Emin, Phys. Rev. B, 30, 3250 (1984).
- [65] W. Anderson, Phys. Rev., 109, 1492 (1958).
- [66] M. Cutler, N.F. Mott, Phys. Rev., 181, 1336 (1969).
- [67] M.J. Burns, P.M. Chaikin, J. Phys. C, 18, L743 (1985).
- [68] T. Holstein, Ann. Phys., 8, 343—389 (1959).
- [69] D. Emin, T. Holstein, Phys. Rev. Lett., 36, 323—326 (1976).
- [70] T. Holstein, Ann. Phys., 8, 329 (1961).

- [71] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Oxford, Clarendon Press (1979).
- [72] T. Mydlarz, I. Jendrzejewska, E. Malicka, Czech. J. Phys., 54, A1-A4 (2004).
- [73] I. Jendrzejewska, A. Waškowska, T. Mydlarz, J. Alloys Comp., 327, 73—77 (2001).
- [74] H. Rej, A. Bombik, J. Kusz, A. Oleś, M. Pinod, J. Warczewski, Mater. Sci. Forum, 771, 79—82 (1991).
- [75] H. Duda, P. Zajdel, T. Groń, Physica B [w druku].
- [76] T. Satoch, T. Tsushima, K. Kudo, Mater. Res. Bull., 9, 1297 (1974).
- [77] T. Groń, Philos. Mag. B70, 121 (1994).
- [78] M. Jaime, M.B. Salamon, M. Rubinstein, R.E. Treece, J.S. Horwitz, D.B. Chrisey, Phys. Rev. B, 54, 11914 (1996).
- [79] S. Juszczak, J. Krok, I. Okońska-Kozłowska, H. Broda, J. Warczewski, Phase Tran., 2, 67 (1981).
- [80] J. Krok, J. Spałek, S. Juszczak, J. Warczewski, Phys. Rev. B, 28, 6499 (1983).
- [81] I. Okońska-Kozłowska, J. Krok, Z. Anorg. Allg. Chem., 447, 235 (1978).
- [82] R. Plumier, J. Phys., 27, 213 (1966).
- [83] J. Akimitsu, K. Siratori, G. Shirane, J. Phys. Soc. Jpn., 44, 172 (1978).
- [84] K. Siratori, J. Phys. Soc. Jpn., 30, 709 (1975).
- [85] M. Robbins, H. Lehmann, J.G. White, J. Phys. Chem. Solids, 28, 897 (1967).
- [86] O. Yamashita, Y. Yamaguchi, I. Nakatani, H. Watanabe, K. Masumoto, J. Phys. Soc. Jpn., 46, 1145 (1979).
- [87] M. Hidaka, N. Tokiwa, M. Fujiki, S. Watanabe, J. Akimitsu, Phys. Stat. Solidi B, 236, 9 (2003).
- [88] F.K. Lotgering, Proc. Internat. Conf. on Magnetism, Nottingham, England (1964), 533—537.
- [89] F.K. Lotgering, Solid State Commun., 2, 55—58 (1964).
- [90] F.K. Lotgering, R.P. van Staplele, Solid State Commun., 5, 143 (1967).
- [91] R. Plumier, M. Lecomte, A. Miedan-Gros, M. Soughi, Phys. Lett., 55A, 239 (1975).
- [92] S. Nizioł, A. Bombik, D. Frouchart, J. Kusz, J. Warczewski, J. Phys. (Paris) Colloq., 49, C8—883 (1988).
- [93] T. Groń, H. Duda, J. Warczewski, *Transport phenomena in the magnetically modulated spinels $Zn_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ (where $0.09 < x < 1.0$)*, J. Phys., C8, 49, 869—870.
- [94] E. McCann, V.I. Fal'ko, J. Magn. Magn. Mater., 268, 123 (2004).
- [95] G.J. Snyder, T. Ursell, Phys. Rev. Lett., 91, 148301 (2003).
- [96] M. Hidaka, N. Tokiwa, M. Yoshimura, H. Fujii, Jae-Young Choi, Jay Min Lee, Phase Tran., 75, 567 (2002).
- [97] J. Krok, S. Juszczak, J. Warczewski, T. Mydlarz, W. Szamraj, A. Bombik, P. Byszewski, Phase Tran., 3, 105 (1983).

- [98] T. Groń, I. Jendrzejewska, I. Okońska-Kozłowska, K. Bärner, in *Ferrites: Proceeding of the Eight International Conference on Ferrites*. (The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy Publishers, Kyoto and Tokyo, 2000), 351—353.
- [99] T. Groń, A. Krajewski, J. Kusz, E. Malicka, I. Okońska-Kozłowska, A. Waškowska, *Phys. Rev. B* 71, 035208 (2005).
- [100] H.L. Pinch, M.J. Woods, E. Lopatin, *Mater. Res. Bull.*, 5, 425 (1970).
- [101] I. Okońska-Kozłowska, K. Szamocka, E. Malicka, A. Waškowska, J. Heiman, T. Mydlarz, A. Gilewski, T. Groń, *J. Alloys Compd.*, 366, 21 (2004).
- [102] A. Winiarski, I. Okońska-Kozłowska, J. Heiman, M. Neumann, *J. Alloys Compd.*, 232, 63 (1996).
- [103] K.P. Belov, L.I. Koroleva, A.I. Kuzminykh, I.V. Gordeev, Y.A. Kessler, A.V. Rozantsev, *Phys. Lett.* 94A, 235 (1983).
- [104] I. Jendrzejewska, T. Mydlarz, I. Okońska-Kozłowska, J. Heiman, *J. Magn. Magn. Mater.*, 186, 381 (1998).
- [105] J. Krok, J. Warczewski, *J. Magn. Magn. Mater.*, 83, 485 (1990).
- [106] P.G. de Gennes, *Phys. Rev.*, 118, 141 (1960).
- [107] P.K. Baltzer, M. Robbins, P.J. Wojtowicz, *J. Appl. Phys.*, 38, 953, (1967).
- [108] T. Kalinnikov, T.G. Aminov, V.M. Novotorsev, *Inorg. Mater. (Russ.)*, 39, 997 (2003).
- [109] J. Krok-Kowalski, H. Rej, T. Groń, J. Warczewski, T. Mydlarz, I. Okońska-Kozłowska, *J. Magn. Magn. Mater.*, 137, 329 (1994).
- [110] G. Harbeke, H. Pinch, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 1090 (1966).
- [111] P.K. Baltzer, H.W. Lehmann, M. Robbins, *Phys. Rev. Lett.*, 15, 493, (1965).
- [112] F.K. Lotgering, *J. Phys. (Paris)*, 32, 34 (1971).
- [113] A. Selmi, P. Gibart, L. Goldstein, *J. Magn. Magn. Mater.*, 15, 1285 (1980).
- [114] J. Warczewski, J. Krok-Kowalski, P. Gusin, H. Duda, J. Fijak, K. Kozerska, K.G. Nikiforov, A. Pacyna, *J. Nonlin. Optics., Quantum Optics*, 30 (3—4), 301—320 (2003).
- [115] K. Minematsu, K. Miyatani, T. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 31, 123 (1971).
- [116] T. Takahashi, K. Minematsu, K. Miyatani, *J. Phys. Chem.*, 32, 1007 (1971).
- [117] H. Qudet, P. Gibart, M. Porte, T. Merceron, G. Villers, *Ferrites: Proceeding of the ICF 3, Tokyo, Japan* (1980).
- [118] N. Koguchi, K. Masumoto, *J. Phys. Chem. Solids*, 41, 1279 (1980).
- [119] F.K. Lotgering, *Proc. Internatl. Conf. on Magnetism, Nottingham, England* (1964), Institute of Physics, London (1965), 533.
- [120] M. Cieplak, *Phys. Rev. B* 18, 3470 (1978).
- [121] E. Holland, H.A. Brown, *Phys. Stat. Solidi A*, 10, 249 (1972).
- [122] H.L. Pinch, S.B. Berger, *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 2091 (1968).

Henryk Duda

Electronic transport forced by the temperature gradient In the selected chromlum spinels

S u m m a r y

The problems of the electronic transport forced by the temperature gradient in the selected chromium spinels: $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Zn}_1\text{Cu}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$, and $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ in the frames of the theories of Mott, Debye and Bloch have been discussed in this work. The analysis carried on of the temperature dependencies of thermopower showed that its resultant value consists of the following components: diffuse component, phonon drag, magnon drag and the impurity component. It was observed in all the systems under study that the diffuse component is the dominant component of the thermopower. In the temperature range under study its value does not exceed $100 \mu\text{V/K}$ and it is greater of one order of magnitude as compared with the classical metals. As it follows from the studies, a close correlation exists between the magnetic interactions realized by the mechanism of the double exchange and the appearance of the component of the thermopower related to the spin wave excitations.

The RKKY interactions seem to be the factor which supports the effect of the coherent transfer of magnon momenta to the current carriers. It was observed that the defectiveness of spinel structure makes a factor which also substantially influences the value of the intensity of the magnetic component of the thermopower. In the systems, where a large defectiveness occurs, one observes the decrease of the value of the thermopower and the shift of its maximum in the direction of the lower temperatures. The second factor, which causes the substantial increase of the value of the thermopower, is the effect related to the phonon drag. The obtained results suggest that the nonstoichiometry of the system neither affects very much the value of the phonon component, nor the position of its temperature maximum.

The analysis of thermopower revealed also that in the systems, in which the double exchange mechanism dominates, one has to deal with the electronic transfer in the mixed valence band of the chromium ions. Moreover the lack of this mechanism confirmed by the XANES and EXAFS studies reveals the electronic transport related either to the carrier hopping in the forbidden gap or to the distortion of the tetrahedral and octahedral positions caused by the polarons.

The studies presented by the author prove that the kind of the magnetic structure, the nonstoichiometry as well as the defectiveness of the crystal lattice strongly influence the electronic transport forced by the temperature gradient in the materials with the spinel structure.

Henryk Duda

Der elektronische Transport gezwungener mit dem Temperaturgradient In den ausgewählten Chromspinnellen

Zusammenfassung

Die Probleme des elektronischen Transportes gezwungenen mit dem Temperaturgradient in den ausgewählten Chromspinnellen: $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Zn}_y\text{Cu}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$, $\text{CdCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ und $\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ im Rahmen der Theorien von Mott, Debye und Bloch sind besprochen. Die durchgeführte Analyse der Temperaturabhängigkeiten der Thermokraft zeigte, daß für ihren resultierenden Wert die folgende Beiträge stammende von den Diffusions-, Phonon Drag-, Magnon Drag- und Beimischungskomponenten zusammensetzen. In allen untersuchten Systemen es wurde observiert, daß die Diffusionskomponente die dominierende Komponente der Thermokraft ist. Ihrer Wert innerhalb dem untersuchten Temperaturbereich übersteigt nicht den Wert $100 \mu\text{V/K}$ und größer ist um eine Größenordnung als in den klassischen Metalle. Die Untersuchungen zeigten, daß eine strenge Korrelation zwischen den magnetischen Wechselwirkungen durch das Double Exchange Mechanismus verwirklichten und das Auftreten der Komponente der Thermokraft gebundenen mit der Anregungen der Spinwellen.

Die RKKY Wechselwirkungen scheinen den Faktor zu sein der das Effekt der kohärenten Überweisung der Magnonimpulse zu den Stromträger unterstützt. Es wurde observiert, daß die Beschädigung der Spinnellestruktur ist der Faktor, der wirklich die Intensität (den Wert) der magnetischen Komponente beeinflusst. In den Systemen, wo eine große Strukturbeschädigung auftritt, man observiert die Wertabnahme der Thermokraft und die Verschiebung ihres Maximums in der Richtung der niederen Temperaturen. Der zweite Faktor, der wirklich vergrößert den Wert der Thermokraft, ist das Effekt gebunden mit Phonon Drag. Die erhaltenen Resultate suggerieren, daß die Nonstöchiometrie des Systems keine größere Beeinflussung auf den Wert des Phonon Drag und auf die Position ihres Temperaturmaximums hat.

Die Analyse der Thermokraft zeigte auch, daß in den Systemen, in welchen das Mechanismus des Double Exchange dominiert, man hat zu tun mit dem elektronischen Transport in dem Band mit der gemischten Valenz der Chromionen. In der Folge der Mangel dieses Mechanismus bestätigt in den XANES und EXAFS untersuchungen ist enthüllt von dem elektronischen Transport gebunden mit dem Trägersprung (hopping) in dem verbotenen Spalt oder mit der ausgelösten von Polaronen Distorsion der tetraedrischen und oktaedrischen Positionen.

Die vorgestellten von dem Verfasser Untersuchungen suggerieren, daß der Typ der magnetischen Struktur, die Nonstöchiometrie und auch die Beschädigung der Kristallstruktur kräftig modifizieren den elektronischen Transport gezwungenen mit dem Temperaturgradient in den Materialien mit der Spinnellestruktur.

Redaktor
Barbara Todos-Burny

Redaktor techniczny
Małgorzata Pleśniar

Korektor
Lidia Szumigala

Copyright © 2007 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-226-1751-9

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Nakład: 70 + 50 egz. Ark. druk. 4,5.
Ark. wyd. 5,5. Przekazano do łamania w listopadzie 2007 r.
Podpisano do druku w grudniu 2007 r.
Papier offset. kl. III, 90 g Cena 10 zł

Łamanie: Pracownia Składu Komputerowego
Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego
Druk i oprawa: STUDIO NOA  Ireneusz Olsza
ul. Emerytalna 17c/48, 40-729 Katowice