

На правах рукописи



**Ханнанов Борис Хакимжанович**

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ИНДУЦИРОВАННАЯ  
ЛОКАЛЬНЫМИ ПОЛЯРНЫМИ ОБЛАСТЯМИ ФАЗОВОГО  
РАССЛОЕНИЯ В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Bi}$ ) И  
 $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ .**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург-2019

Работа выполнена в лабораториях физики сегнетоэлектричества и магнетизма и физики ферроиков Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН).

Научный руководитель: **Санина Виктория Александровна**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории физики сегнетоэлектричества и магнетизма ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

Официальные оппоненты: **Голосовский Игорь Викторович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

**Чарная Елена Владимировна**, доктор физико-математических наук, профессор СПбГУ

Ведущая организация: Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Защита состоится «30» мая 2019 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Совет Д 002.205.01 физика конденсированного состояния (01.04.07) при ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН по адресу 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, главное здание, Главный конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и на сайте ФТИ им. А.Ф.Иоффе <http://www.ioffe.ru/>

Автореферат разослан

2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат физико-  
математических наук



/Петров Александр Александрович/

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В последнее время в физике твердого тела большое внимание уделяется изучению ферроиков, в которых сосуществуют несколько упорядочений различного рода: магнитного, сегнетоэлектрического и сегнетоэластического, взаимодействующих между собой. Исследователей привлекают фундаментальные проблемы выяснения природы соответствующих параметров порядка, их взаимного влияния и способы их управления. Эти материалы представляются также перспективными с точки зрения прикладных задач современной техники для построения элементной базы современной и перспективной электроники, спинтроники и информационных технологий.

Особенно актуальными являются исследования так называемых мультиферроиков, в которых сочетаются магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения и возникает магнитоэлектрическая связь, позволяющая управлять свойствами таких мультиферроиков как магнитными, так и электрическими полями. Так как взаимодействия, ответственные за сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочения как правило сильно различаются по величине (первые значительно превосходят вторые), то температуры Кюри  $T_C$  сегнетоэлектрических упорядочений в них значительно превышают температуры Нееля  $T_N$  магнитных упорядочений. В таких мультиферроиках (мультиферроиках I-го рода) магнитоэлектрическая связь невелика ( $\approx 10^{-2}$ - $10^{-3}$ ). С точки зрения величины магнитоэлектрической связи наиболее привлекательными оказались мультиферроики II-рода, в которых температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения близки, и, более того, сегнетоэлектрическое упорядочение индуцируется магнитным упорядочением, которое ответственно за структурный переход в состояние с нецентральной симметрией, что порождает сегнетоэлектрическое упорядочение. В таких мультиферроиках возникает гигантская магнитоэлектрическая связь (близкая к 1). Первым изученным мультиферроиком II-го рода был  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  (представитель семейства мультиферроиков  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  (R-редкоземельные ионы, Y и Bi)), в котором

температура Нееля антиферромагнитного упорядочения  $\approx 40$  К, а температура Кюри сегнетоэлектрического упорядочения  $\approx 35$  К. К настоящему времени открыто и исследовано несколько семейств мультиферроиков II-го рода с гигантской магнитоэлектрической связью, но все они имеют близкие низкие температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. Очевидно, что гигантская магнитоэлектрическая связь мультиферроиков II-го рода привлекательна с прикладной точки зрения. Однако, такая связь с точки зрения практических применений представляет интерес при более высоких температурах (желательно близких к комнатной).

Исследования мультиферроиков исходного состава  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и разбавленных ионами  $\text{Ce}^{4+}$   $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  показали, что в широком интервале температур 5 – 300 К в исходной центросимметричной матрице (пр. гр.  $\text{P}6\text{am}$ ) этих кристаллов самопроизвольно формируются локальные мультиферроичные области фазового расслоения [V.A. Sanina et al., "Phase separation and charge carrier self-organization in semiconductor-multiferroic  $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ ", PRB, **80**, 224401 (2009)]. Это обусловлено наличием в этих кристаллах равного, или близкого, количества ионов различной валентности  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  соответственно в  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Конечная вероятность туннелирования  $e_g$  электронов между соседними парами ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  (двойной обмен) меняет пространственное распределение этих ионов и обеспечивает энергетическую выгодность образования локальных областей фазового расслоения с ферромагнитными и электродипольными корреляциями внутри них. Такие наноразмерные мультиферроичные области обеспечивают появление большой магнитоэлектрической связи при температурах  $T \gg T_C$  низкотемпературного сегнетоэлектрического перехода, включая комнатные температуры. Это позволяет надеяться, что свойства этих наноразмерных магнитных и электрических полярных областей окажутся полезными для их практического применения, особенно для информационных технологий. Наряду с этим, большое фундаментальное значение имеет изучение мультиферроичной природы локальных областей фазового расслоения в исходных и разбавленных

ионами  $\text{Ce}^{4+}$   $\text{RMn}_2\text{O}_5$  с различными R ионами, влияния на эти области внешних электрического и магнитного полей, изучение их магнитной и электродипольной динамики. Разбавление ионов  $\text{R}^{3+}$  ионами  $\text{Ce}^{4+}$  позволяет управлять концентрациями областей фазового расслоения и появлением сверхструктур при взаимодействиях этих областей.

Для исследования в данной работе были выбраны модельные объекты мультиферроиков II-го рода  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $\text{R} = \text{Gd}$  и  $\text{Bi}$ ), а также разбавленный  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Ион  $\text{Gd}^{3+}$  (основное состояние  $^8\text{S}_{7/2}$ ) обладает максимальным спином в ряду R ионов. Так как ион  $\text{Gd}^{3+}$  находится в S состоянии, он практически не приводит к локальным искажениям решетки. В то время как немагнитный ион  $\text{Bi}^{3+}$ , содержащий уединенную пару  $6s^2$  электронов, сильно искажает ближайшее окружение решетки. В этом отношении выбранные для исследования мультиферроики являются антиподами. В паре соединений  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  имеются подобные локальные области фазового расслоения, но концентрация их в разбавленном кристалле значительно больше, что позволяет более отчетливо выявить роль и свойства областей фазового расслоения.

**Целью** настоящей работы является установление природы и свойств низкотемпературных магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ , а также поиск и изучение природы электрической поляризации, индуцированной локальными полярными областями фазового расслоения в широком интервале температур 5 – 350 К, в результате проведения комплекса экспериментальных исследований магнитных и диэлектрических свойств, электрической поляризации, высокоразрешающей рентгеновской дифракции и низкотемпературной СВЧ магнитной динамики.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить особенности магнитных и сегнетоэлектрических упорядочений в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ , и их отклик на приложенные внешние электрическое и магнитное поля в интервале температур 5 -50 К при измерениях намагниченности, диэлектрической проницаемости в широком диапазоне

частот, электрической поляризации методом термостимулированного пиротока, СВЧ магнитной динамики.

2. Исследовать температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости в широком температурном (5-350 K) и частотном (500 Hz – 50 kHz) диапазонах, и тем самым получить информацию:
  - 2.1. О наличии бездисперсионных аномалий диэлектрической проницаемости, характеризующих сегнетоэлектрические упорядочения;
  - 2.2. О температурных интервалах существования частотно-зависимых диэлектрической проницаемости и проводимости, характеризующих наличие динамических областей фазового расслоения;
  - 2.3. О температурных интервалах существования локальной проводимости областей фазового расслоения, для которых чем выше частота, тем больше проводимость;
  - 2.4. Об активационных барьерах на границах областей фазового расслоения из данных п.п. 2.2 и 2.3.
3. Провести поиск и изучение природы электрической поляризации, индуцированной локальными полярными областями фазового расслоения в широком интервале температур 5 – 350 K, путем измерения температурных зависимостей термостимулированного пиротока и петель гистерезиса электрической поляризации PUND (Positive Up Negative Down) методом, позволяющим отделить вклад истинной поляризации, обусловленной сдвигами ионов из нецентральных позиций в решетке от паразитного вклада локальной проводимости (объемного заряда).
4. Адаптировать ранее описанный в литературе PUND метод измерения электрической поляризации, применяемый обычно для упорядоченных сегнетоэлектриков, для использования этого метода для динамически равновесных областей фазового расслоения.
5. Изучить влияние внешних электрических и магнитных полей как на низкотемпературное сегнетоэлектрическое упорядочение, так и на электрическую поляризацию, индуцированную локальными областями

фазового расслоения, существующую в широком интервале температур  $5\text{K} < T \leq T_f$ , где  $T_f \gg T_C$  низкотемпературного сегнетоэлектрического упорядочения.

6. Проанализировать природу суперпараэлектрического состояния, формируемого локальными полярными областями фазового расслоения, и условия возникновения замороженного суперпараэлектрического состояния, для которого отклик на приложенное электрическое поле имеет вид петель гистерезиса с остаточной поляризацией.
7. Подтвердить существование локальных полярных областей фазового расслоения, находящихся в центросимметричной матрице исходных кристаллов: при комнатной температуре наблюдением расщепления Брэгговских рефлексов методом высокоразрешающей рентгеновской дифракции; при низких температурах ( $T < 30\text{--}40\text{K}$ ) наблюдением СВЧ магнитной динамики, характерной для ферромагнитных корреляций областей фазового расслоения.

#### **Научная новизна работы:**

1. В результате комплекса экспериментальных исследований установлено, что в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  сегнетоэлектрическое упорядочение возникает лишь при температурах  $T \leq T_C \approx 30\text{--}40$  К. При более высоких температурах, вдоль всех осей кристалла, сегнетоэлектрическое упорядочение не было обнаружено, хотя оно и было ранее предсказано в структурном исследовании ряда  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  с различными R ионами [V. Baledent, et al. Evidence for room temperature electric polarization in  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , Phys. Rev. Lett. 114, 117601 (2015)]. В этой работе методом синхротронного резонансного рентгеновского рассеяния наряду с интенсивными рефлексами, относящимися к центральной пр.гр.  $P_{6mm}$ , наблюдались также слабоинтенсивные рефлексы, которые не могли быть описаны центральной симметрией.
2. Впервые было показано, что в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ , совершенных с точки зрения рентгеновской дифракции, самопроизвольно, без приложения внешнего

электрического поля (при  $E=0$ ), образуется однородное, однодоменное сегнетоэлектрическое упорядочение при  $T \leq T_C \approx 30 - 40$  К в сильном внутреннем неоднородном поле типа *staggered field*, формируемом вдоль оси *b* обменной стрикцией. Приложение однородного поля  $E \parallel b$  лишь ослабляет обменно-стрикционную поляризацию. Заметное влияние поля  $E$  наблюдается лишь вблизи  $T_C$ , когда внутреннее поле значительно ослабевает.

3. Впервые было установлено, что благодаря наличию в  $GdMn_2O_5$ ,  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  и  $BiMn_2O_5$  ионов  $Mn$  с различными валентностями ( $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ ) в этих мультиферроиках за счет процессов самоорганизации, в результате баланса сильных конкурирующих взаимодействий, формируются наноразмерные динамически равновесные полярные области фазового расслоения, существующие от самых низких температур и до температур выше комнатной. Такими конкурирующими взаимодействиями являются: двойной обмен, обусловленный тунелированием  $e_g$  электронов между парами ионов  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$  (интеграл переноса  $\approx 0.3$  eV); взаимодействие Яна-Теллера ( $\approx 0.7$  eV), приводящее к локальным искажениям октаэдров вблизи ионов  $Mn^{3+}$ , возникающих в результате перезарядки ионов  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$   $e_g$  электронами; Кулоновское отталкивание  $e_g$  электронов ( $\approx 0.8$  eV), скапливающихся в локальных областях фазового расслоения благодаря первым двум из перечисленных сильных взаимодействий. Эти наноразмерные области расположены внутри centrosymmetric матрицы исходного кристалла и, наряду с сегнетоэлектрическим упорядочением обменно-стрикционной природы, определяют температурную эволюцию диэлектрических свойств и электрической поляризации.
4. Впервые, наряду с сегнетоэлектрическим упорядочением обменно-стрикционной природы, обнаружена электрическая поляризация иной природы, существующая от самых низких температур и до температур  $T_f \gg T_C$ , зависящих от ориентации осей кристаллов. Эта поляризация индуцируется локальными полярными областями фазового расслоения, формирующими замороженное суперпараэлектрическое состояние при температурах  $T \leq T_f$ , при которых  $kT_f \approx$



$E_A$  (активационным барьерам на границах этих областей). Отклик такой электрической поляризации на приложенное электрическое поле  $E$  имеет вид петель гистерезиса с остаточной поляризацией.

5. Установлено, что все условия, необходимые для возникновения суперпараэлектрического и замороженного суперпараэлектрического состояний в системе наноразмерных сегнетоэлектрических шариков, расположенных в centrosymmetric диэлектрической матрице, рассмотренные в теоретической работе [M.D. Glinchuk et al., Superparaelectric phase in the ensemble of non-interacting ferroelectric nanoparticles, PRB 78, 134107 (2008)], выполняются в полярных областях фазового расслоения в наших мультиферроиках.
6. Наше исследование является первым экспериментальным наблюдением замороженного суперпараэлектрического состояния.
7. Существование наноразмерных полярных областей фазового расслоения при комнатной температуре было подтверждено расщеплением Брэгговских рефлексов на два пика, относящихся к исходной матрице и областям фазового расслоения, зарегистрированных при исследовании высокоразрешающей 3-х кристаллической рентгеновской дифракции. Существование таких областей при самых низких температурах подтверждено исследованиями СВЧ магнитной динамики при отклике магнитной системы областей фазового расслоения на приложенное магнитное поле.
8. Влияние магнитного поля на электрическую поляризацию локальных областей фазового расслоения указывает на мультиферроичную природу таких областей.

**Содержание диссертации соответствует** пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

**Научная и практическая значимость работы.** Выявлено, что в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  низкотемпературное сегнетоэлектрическое упорядочение формируется в сильном внутреннем электрическом поле типа *staggered field*, обусловленном обменной стрикцией, что определяет его свойства. Наряду с этим в широком интервале температур от самых низких и до температур, превышающих комнатную, существует замороженное суперпараэлектрическое состояние локальных полярных областей фазового расслоения, существующих в центросимметричной матрице, отклик которых на приложенное электрическое поле имеет вид петель гистерезиса с остаточной поляризацией. Таким образом, в широком интервале температур от самых низких и до температур выше комнатной,  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  проявляют мультиферроичные свойства и управляются магнитными и электрическими полями, что представляется перспективным для практических применений в спинтронике и информационных технологиях.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Низкотемпературное сегнетоэлектрическое упорядочение в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  имеет обменно-стрикционную природу и формируется в сильном внутреннем электрическом поле типа *staggered field* чередующихся ферромагнитных и антиферромагнитных пар ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  вдоль оси *b*. Приложенное внешнее однородное электрическое поле лишь ослабляет это внутреннее поле и поляризацию.
2. Благодаря наличию ионов различной валентности  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  с близкими концентрациями и конечной вероятности туннелирования  $e_g$  электронов между парами ионов  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  за счет процессов самоорганизации формируются наноразмерные динамически равновесные мультиферроичные области фазового расслоения, управляющиеся магнитными и электрическими полями и существующие от самых низких температур и до температур выше комнатной.

3. Ниже некоторых температур  $T_f$ , при которых  $kT_f \approx E_A$  активационным барьерам на границах областей фазового расслоения, эти области формируют замороженное суперпараэлектрическое состояние, в котором возникает электрическая поляризация, отклик которой на приложенное электрическое поле  $E$  имеет вид петель гистерезиса с остаточной поляризацией.
4. Высокорастворяющая 3-х кристаллическая рентгеновская дифрактометрия при комнатной температуре обнаружила расщепление Брегговских рефлексов на два узких пика, относящихся к двум хорошо-сформированным близким, но различающимся структурам, относящимся к матрице кристалла и областям фазового расслоения.
5. Низкотемпературная СВЧ магнитная динамика подтвердила существование локальных областей фазового расслоения при самых низких температурах.
6. Экспериментально установленные свойства локальных полярных областей фазового расслоения при исследованиях температурной эволюции диэлектрических свойств, электрической поляризации локальных полярных областей, рентгеновской дифрактометрии и СВЧ магнитной динамики коррелируют друг с другом и соответствуют условиям замороженного суперпараэлектрического состояния, рассмотренным в теоретической работе [M.D. Glinchuk et al., Superparaelectric phase in the ensemble of non-interacting ferroelectric nanoparticles, PRB 78, 134107 (2008)].

#### **Методология и методы исследования:**

1. Монокристаллы  $R\text{Mn}_2\text{O}_5$  ( $R$  - Gd, Bi) и легированные ионами  $\text{Ce}^{4+}$  кристаллы  $R_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$  ( $x = 0.2$ ) выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Они представляли собой прямоугольные пирамиды толщиной 2-3 мм и площадью  $3 \times 5$  мм<sup>2</sup>. Аттестация образцов по симметрии и составу производилась методами рентгеноструктурного фазового анализа и рентгеновского флуоресцентного анализа, соответственно. Все выращенные монокристаллы имели симметрию с центросимметричной пр. гр.  $R\bar{3}m$  с параметрами решетки, соответствующими международным таблицам.

2. Для измерения диэлектрических свойств и электрической поляризации изготавливались плоские конденсаторы толщиной 0.3 - 0.6 мм и площадью 3 – 4 мм<sup>2</sup>. Диэлектрическая проницаемость и проводимость определялись с помощью измерителя импеданса Good Will LCR-819 в частотном интервале 0.5 - 50 kHz, в интервале температур 5 - 330 К. Электрическая поляризация измерялась двумя методами: методом термостимулированного пиротока и PUND методом. В работе использованы общепринятые методы исследования диэлектрических свойств и электрической поляризации методом пиротока. Использованный нами PUND метод был адаптирован для измерения электрической поляризации, индуцированной динамически равновесными локальными полярными областями фазового расслоения.
3. Зависимости намагниченности мультиферроиков от температуры, а также от величины приложенного магнитного поля вдоль различных осей кристалла, изучались на приборе PPMS (Quantum Design) в интервале температур 3-300 К, в магнитных полях  $H \leq 10$  Т. Для изучения влияния внешнего магнитного поля на электрическую поляризацию использовался сверхпроводящий магнит, позволяющий получить поле  $H \leq 8$ Т. Для исследования природы низкотемпературных областей фазового расслоения изучался набор ферромагнитных резонансов от отдельных слоев 1D сверхрешеток, которыми и являются низкотемпературные области фазового расслоения при температурах  $T \leq 30-40$ К. Для этого использовался спектрометр магнитного резонанса проходного типа с низко частотной магнитной модуляцией. Измерения проводились в диапазоне частот 25 - 45 GHz, в магнитном поле  $H \leq 2$  Т, создаваемом электромагнитом.
4. Для установления структурного совершенства исследуемых монокристалльных образцов и возможных сверхструктурных образований проводился анализ соответствующих Брэгговских рефлексов на высокочувствительном трех-кристалльном рентгеновском дифрактометре, на котором изучалось угловое распределение интенсивностей Брэгговских рефлексов в режиме  $(\theta-2\theta)$  сканов с высоким разрешением  $\approx 10''$ . В качестве монохроматора и анализатора

использовался кристалл германия с рефлексом  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , что позволило получить условия практически бездисперсионной геометрии съемки высокого разрешения. При наличии не однофазного состояния кристалла с близкими по симметрии фазами (что актуально для случая областей фазового расслоения в изучаемых нами образцах), описанный выше метод позволяет зафиксировать расщепление узких Брэгговских пиков высокого порядка и определить межплоскостное расстояние  $d$  для каждой фазы.

**Достоверность полученных в работе результатов** обеспечивалась следующими факторами: устойчивой воспроизводимостью результатов; использованием аттестованных измерительных приборов и экспериментальных установок; аттестованных методик измерений и методов обработки экспериментальных данных. Полученные нами результаты при измерении различными методами хорошо согласуются между собой и не противоречат известным в литературе данным и представлениям.

Работа выполнялась в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН в соответствии с планом научно-исследовательских работ по теме «Функциональные материалы для микро и наноэлектроники» №ГР 0040-2014-0016 при финансовой поддержке РАН; грантов Мегагрант Правительства РФ (проект project N0.14.B25.31.0025), ведущий ученый А.К. Таганцев, 2013-2017 г.г.; грантами Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы» 2013-2016 г.г., Программа 1.4. «Актуальные проблемы физики низких температур» 2017 – 2018 г.г.; РФФИ (11-02-00218 , 18-32-00241, 18-502-51050).

**Личный вклад автора.** Вошедшие в диссертацию результаты получены автором под научным руководством д.ф.м.н. Саниной В.А.

Автор совместно с научным руководителем участвовал в определении цели и задач исследования. Автор совместно с научным руководителем и Е.И. Головенчицем проводил температурные и магнитопольные измерения магнитных свойств; температурно-частотных и магнитопольных зависимостей

диэлектрических свойств; температурных и магнитопольевых зависимостей электрической поляризации. Измерения проводились в интервале температур 5-350 К, в магнитных полях до 8-10 Т. Автор лично проводил обработку экспериментальных данных. Для обработки экспериментальных данных по измерению электрической поляризации PUND методом автором была разработана специальная программа обработки результатов экспериментальных данных. Обсуждение результатов и их интерпретация осуществлялись совместно с научным руководителем и остальными соавторами Е.И. Головенчицем и Щегловым М.П. Совместно с соавторами были подготовлены публикации.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях и семинарах:

1. ФизикаА, Российская молодежная конференция по физике и астрономии, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С. Петербург, 2013 и 2014 г.г.;
2. Международная зимняя школа, Санкт-Петербург, Зеленогорск, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013 и 2014 г.г.;
3. International Symposium Spin Waves 2013, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013;
4. International Conference “Novel Trends in Physics of Ferroics” St. Petersburg, Ioffe Institute RAN, 2014;
5. Europeans Conference on Application of Polar Dielectrics, Vilnius, Lithuania, 2014; International Conference PFM-2014 (Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials), Ekaterinburg, Russia, 2014;
6. Всероссийская конференция «Актуальные проблемы физики сегнетоэлектриков, ВКС-XX1, 2017 г., г. Казань;
7. XXXVIII Собрание по Физике Низких Температур (НТ38), 2018 г., Москва-Ростов-на-Дону-Шепси;
8. Российская -Балтийская –Японская конференция 14-TH RCBJSF, 2018, St. Petersburg, Russia;

9. 9-th (14) International Seminar on Ferroelastics Physics, 2018, Voronezh St. University.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов по работе, списка цитируемой литературы, состоящего из 101 наименования. Общий объем диссертации составляет 144 стр., в том числе 55 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи, приведены основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой** главе приведен обзор литературных данных по мультиферроикам, истории их обнаружения, их основные характеристики. Обсуждается природа магнитоэлектрической связи. Проводится классификация мультиферроиков по величинам магнитоэлектрической связи. Рассмотрены основные механизмы возникновения сегнетоэлектрического упорядочения, индуцированного специальным типом магнитного упорядочения в мультиферроиках II-го типа. Приведены основные типы мультиферроиков II-го типа, особенно подробно рассматриваются измеряемые нами  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  с зарядовым упорядочением ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , одинаковое количество которых содержится в этих мультиферроиках. Приводится обзор литературных данных по формированию локальных областей фазового расслоения в манганитах  $\text{LnAMnO}_3$  ( $A=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ), также содержащих ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  с различной валентностью. Рассматривается аналогичный механизм формирования локальных областей фазового расслоения и зарядового упорядочения в  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Приводится постановка задачи исследований мультиферроиков  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $\text{Gd}$  и  $\text{Bi}$ ) и  $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$ .

Во **второй** главе рассмотрены объекты и методы исследования. Описаны метод выращивания монокристаллов и аттестация их структуры, состава и качества. Рассматриваются методы экспериментального исследования:

- диэлектрической проницаемости и проводимости;
- электрической поляризации методом термостимулированного пиротока;
- электрической поляризации PUND методом петель гистерезиса;
- намагниченности и низкотемпературной СВЧ магнитной динамики областей фазового расслоения;
- высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.

В **третьей** главе проведено исследование магнитных свойств  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  и низкочастотной СВЧ магнитной динамики локальных полярных областей фазового расслоения.

**Магнитные свойства.** Для  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  с различными R ионами обычно характерна сложная магнитная структура с волновым вектором  $q = (\frac{1}{2} + \delta x, 0, \frac{1}{4} + \delta z)$  и с большим числом магнитных фазовых переходов при температурах  $T \leq T_N$ . При этих фазовых переходах скачкообразным образом изменяются параметры несоизмеримости  $\delta x$  и  $\delta z$ . По мере понижения температуры вблизи  $T_N$  наблюдается несоизмеримая магнитная фаза. При дальнейшем понижении температуры эта несоизмеримая фаза трансформируется в соизмеримую фазу. Затем, при еще более низкой температуре, вновь формируется несоизмеримая фаза. Сегнетоэлектрическое упорядочение в  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , как правило, наблюдается в промежуточной соизмеримой фазе. Магнитные структуры  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  отличаются от обычно наблюдаемых в  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . В  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  соизмеримая однородная коллинеарная антиферромагнитная структура с волновым вектором  $q = (\frac{1}{2}, 0, 0)$  наблюдается в температурном интервале 0 - 30 К ( $T_N = 35\text{K}$ ), несоизмеримая структура имеется в интервале температур 30-35 К.  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  при всех температурах ниже  $T_N = 40$  К имеется соизмеримая магнитная структура с волновым вектором  $q = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ .

На Рисунок 1 представлены температурные зависимости намагниченности и обратной намагниченности вдоль основных осей кристаллов  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ . Антиферромагнетизм подсистемы Mn ионов вдоль оси a четко проявляется в



$\text{BiMn}_2\text{O}_5$  с немагнитным ионом  $\text{Bi}^{3+}$  и едва намечен в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  с ионом  $\text{Gd}^{3+}$  со спином  $S = 7/2$ . Основной вклад в намагниченность  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  вносит подсистема ионов  $\text{Gd}$ , слабо связанных с решеткой. Вблизи 13 К наблюдается максимум намагниченности (верхняя левая вставка Рис. 1), обусловленный собственным упорядочением ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , подмагнитенных обменным взаимодействием  $\text{Gd-Mn}$ . Значение температуры Кюри-Вейсса практически совпадает с температурой Нееля, т.е. магнитное состояние  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  не фрустрировано. В  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  вдоль оси а четко проявляется аномалия, характерная для антиферромагнитного перехода в  $\text{Mn}$  подсистеме (рисунок 1, справа). Значение температуры Кюри-Вейсса в  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  в 7 раз превышает температуру Нееля, т.е. магнитное состояние сильно фрустрировано. Это обусловлено влиянием ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , искажающих локальные окружения ионов  $\text{Mn}$ , изменяя расстояния между ионами  $\text{Mn}$  и ионами кислорода. Это фрустрирует обменные связи и магнитный порядок в  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ .

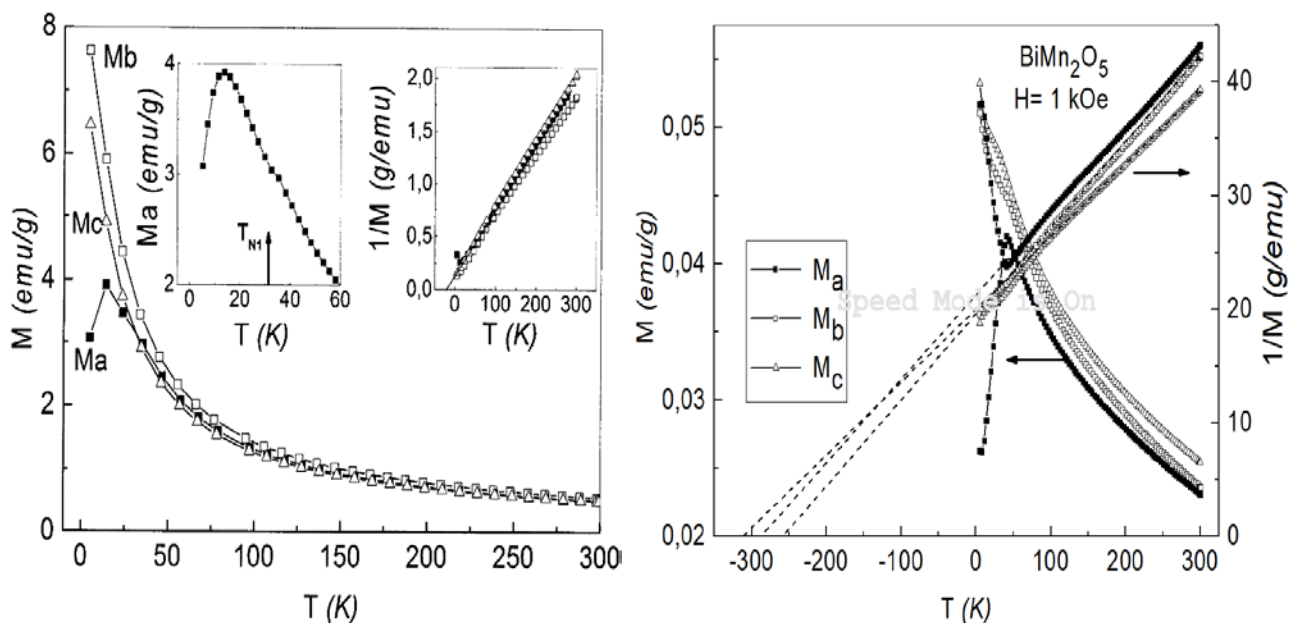


Рисунок 1. Температурная зависимость намагниченности и обратной намагниченности для  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  (левый рисунок,  $H=5 \text{ kOe}$ ) и для  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  (правый рисунок,  $H=1 \text{ kOe}$ ). Для  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  верхняя левая вставка представляет зависимость намагниченности вдоль оси а в большем масштабе; правая вставка показывает обратные намагниченности для различных осей.

**Низкотемпературная магнитная динамика.** Ранее нами было показано, что в  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $R = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$ ) при температурах  $T < 30 - 40 \text{ K}$  локальные области

фазового расслоения представляют собой 1D сверхрешетки с ферромагнитными слоями, содержащими ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в различных соотношениях. В этих кристаллах наблюдался характерный набор ферромагнитных резонансов от отдельных слоев сверхрешеток. Рисунок 2 иллюстрирует, что подобный набор ферромагнитных резонансов наблюдается и в  $GdMn_2O_5$ ,  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  и  $BiMn_2O_5$ , что подтверждает существование при низких температурах областей фазового расслоения в этих кристаллах. При этом в  $BiMn_2O_5$ , из-за искажений локальных окружений ионов Mn сильно поляризующими ионами  $Bi^{3+}$ , набор ферромагнитных резонансов от слоев 1D сверхрешеток едва намечен.

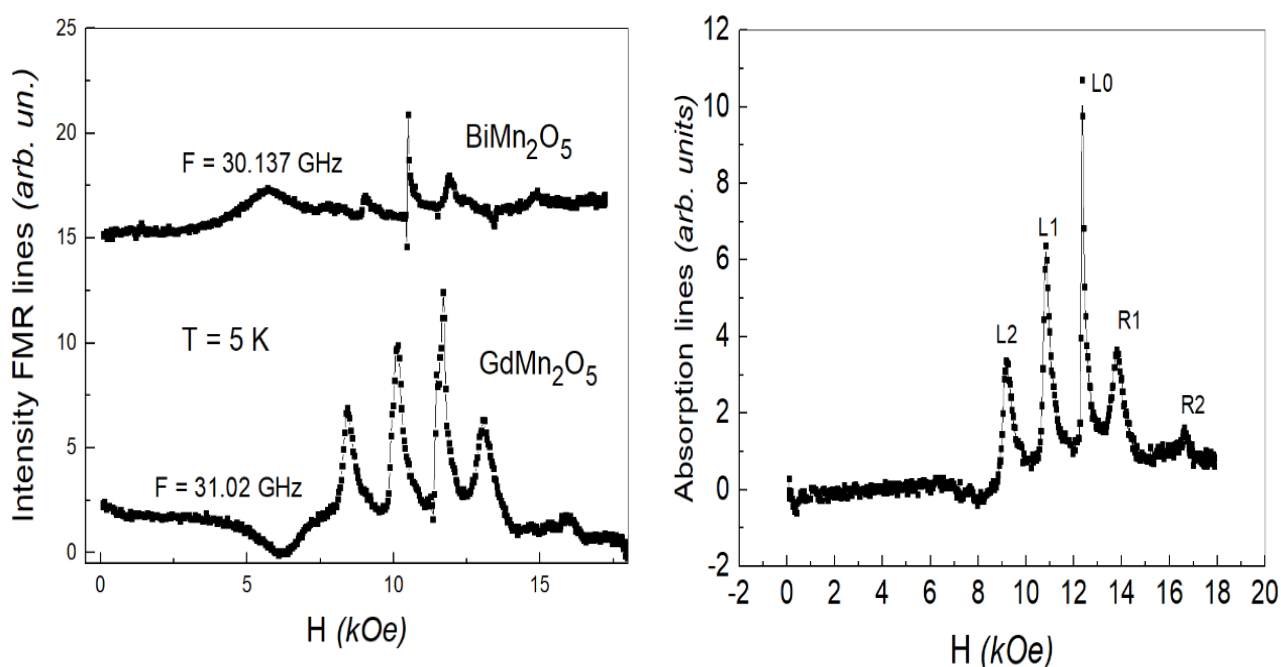


Рисунок 2. Интенсивности наборов линий ферромагнитного резонанса от отдельных слоев 1D сверхрешеток – низкотемпературных областей фазового расслоения. Слева: для  $GdMn_2O_5$  и  $BiMn_2O_5$ , справа: для  $GdCeMn_2O_5$  на частоте 31 GHz.  $T = 5K$ .

В **четвертой** главе приводятся результаты исследования диэлектрических свойств и электрической поляризации в  $GdMn_2O_5$ ,  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  и  $BiMn_2O_5$ . Наличие низкотемпературных сегнетоэлектрических упорядочений вдоль оси  $b$  в  $RMn_2O_5$  ( $R=Gd, Bi$ ) иллюстрируют бездисперсионные аномалии диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , характерные для таких фазовых переходов (рисунок 3). Видно, что аномалии в  $GdMn_2O_5$  значительно более интенсивные, чем в  $BiMn_2O_5$ . Это

обусловлено тем обстоятельством, что локальные искажения вблизи ионов  $\text{Bi}^{3+}$  приводят к частичному нарушению зарядового упорядочения и обменных взаимодействий между парами ионов  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{4+}$  вдоль оси  $b$ , ответственных за низкотемпературное сегнетоэлектрическое упорядочение.

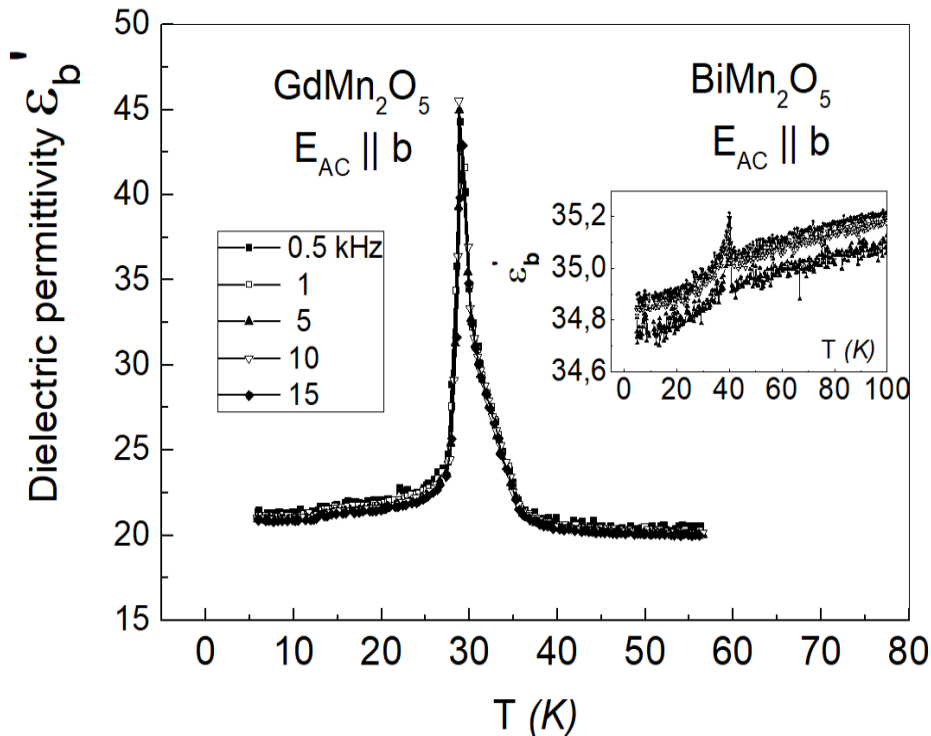


Рисунок 3. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  (на вставке) вдоль оси  $b$  для ряда частот.

При температурах выше температуры Кюри во всех изученных кристаллах и во всех кристаллографических направлениях не было обнаружено новых бездисперсионных аномалий диэлектрических проницаемостей, которые бы свидетельствовали о высокотемпературных сегнетоэлектрических упорядочениях иной природы. Для примера на Рисунок 4 приведены температурные и частотные зависимости диэлектрических проницаемостей  $\epsilon'$  и проводимостей  $\sigma$  для  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  вдоль оси  $b$  (а) и локальных проводимостей (б).

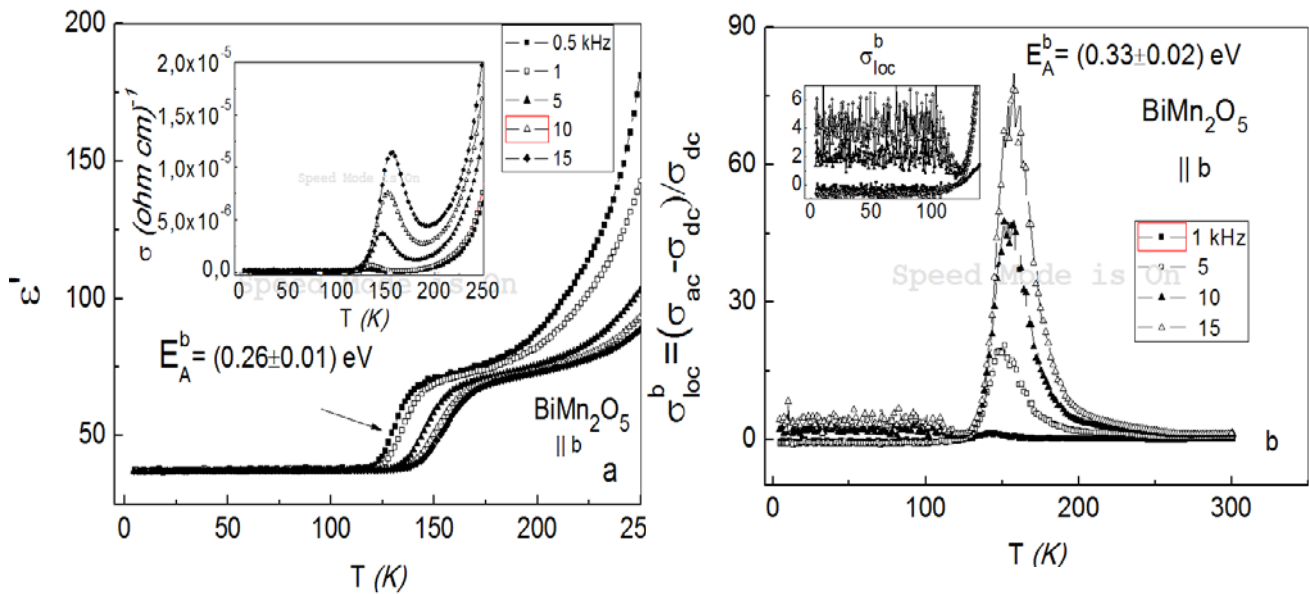


Рисунок 4. Температурно-частотные зависимости диэлектрических проницаемостей  $\epsilon'$  и проводимости  $\sigma$  (на вставке) для  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  вдоль оси  $b$  (слева); локальных проводимостей  $\sigma_{\text{loc}}$  (b) и на вставке приведена локальная проводимость при температурах 5 – 150 К в большем масштабе.

Отметим, что рост  $\epsilon'$  и  $\sigma$  с температурой является обычным для любых полярных диэлектриков. Важным обстоятельством в данном случае является наличие частотно – зависимых скачков  $\epsilon'$  и максимумов проводимости (Рисунок 4). При этом для проводимости наблюдается частотная дисперсия, характерная для локальной проводимости в изолированных областях: чем выше частота, тем выше проводимость. Мы относим эти локальные области к полярным областям фазового расслоения. Как видно из Рисунок 4 такие области существуют в  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  вдоль оси  $b$  от самых низких температур до 220 К, изменяя свои состояния вблизи 125 К из-за влияния ионов  $\text{Bi}^{3+}$  на состояния Mn-подсистемы. В  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  состояния локальных областей фазового расслоения определяются преимущественно Mn-подсистемой, и локальная проводимость существует от  $T = 5$  К до более высоких температур, практически не изменяясь с температурой. Температуры исчезновения локальной проводимости (превращения их в сквозную проводимость) зависят от ориентаций кристаллов и типа R ионов. Эти температуры определяют максимальные температуры, до которых существует электрическая поляризация областей фазового расслоения.

**Особенности низкотемпературных сегнетоэлектрических упорядочений  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  вдоль оси  $b$ .** Впервые было обнаружено, что в совершенных с точки зрения рентгеновской дифрактометрии монокристаллах  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , возникает однородное, однодоменное сегнетоэлектрическое состояние в сильном внутреннем неоднородном электрическом поле типа “staggered field”, формируемом обменной стрикцией чередующихся вдоль оси  $b$  ферромагнитных и антиферромагнитных пар ионов  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{4+}$  (т.е. без приложения внешнего однородного электрического поля  $E$  (при  $E=0$ )). Поле  $E \neq 0$  только уменьшает внутреннее поле и поляризацию (Рисунок 5 для примера в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ). Существенное влияние поля  $E$  наблюдается лишь вблизи температуры  $T_C$  исчезновения обменно-стрикционной поляризации, когда внутреннее поле значительно уменьшается.

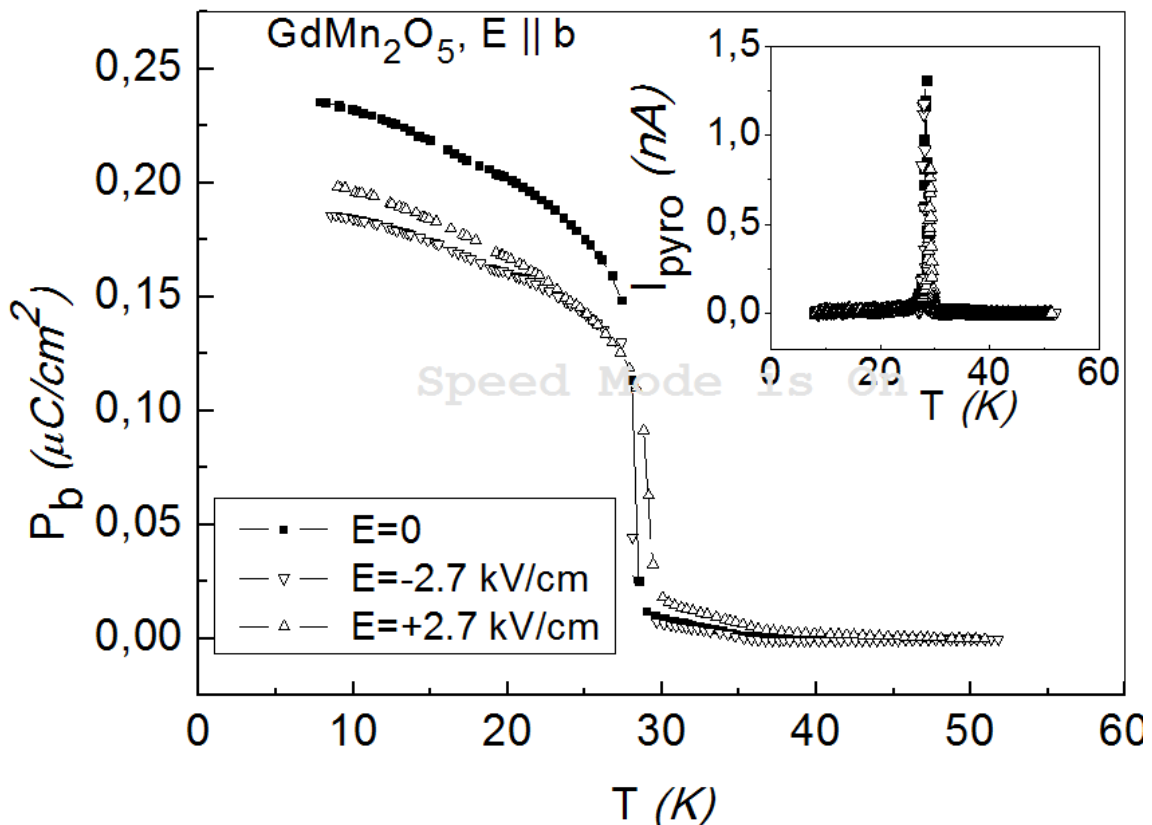


Рисунок 5. Температурные зависимости пиротоков вдоль оси  $b$  для  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ , измеренных без приложения электрического поля ( $E=0$ ) и при приложении полей  $E=\pm 2.7 \text{ kV/cm}$  (на вставке) и соответствующих электрических поляризаций при тех же условиях.

Установлено, что измерения поляризации методом пиротока при  $E=0$  дает наиболее точное значение поляризации сегнетоэлектрического упорядочения обменно-стрикционной природы.

**Петли гистерезиса электрической поляризации, индуцированные полярными локальными областями фазового расслоения**, измеренные PUND методом для  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  вдоль оси  $b$  (для примера) представлены на Рисунок 6 (слева). Температурная зависимость остаточной поляризации показана на Рисунок 6 (справа). При низких температурах сегнетоэлектрическое упорядочение обменно-стрикционной природы измеряется методом пиротока при электрическом поле  $E=0$ , в то время как электрическая поляризация, индуцированная полярными локальными областями, фиксируется как остаточная поляризация петель гистерезиса PUND методом, как отклик на приложенное электрическое поле. Это позволяет разделить при низких температурах вклады поляризаций сегнетоэлектрического упорядочения обменно-стрикционной природы и электрической поляризации, индуцированной локальными полярными областями. Последние в 50 - 100 раз меньше поляризаций сегнетоэлектрического упорядочения.

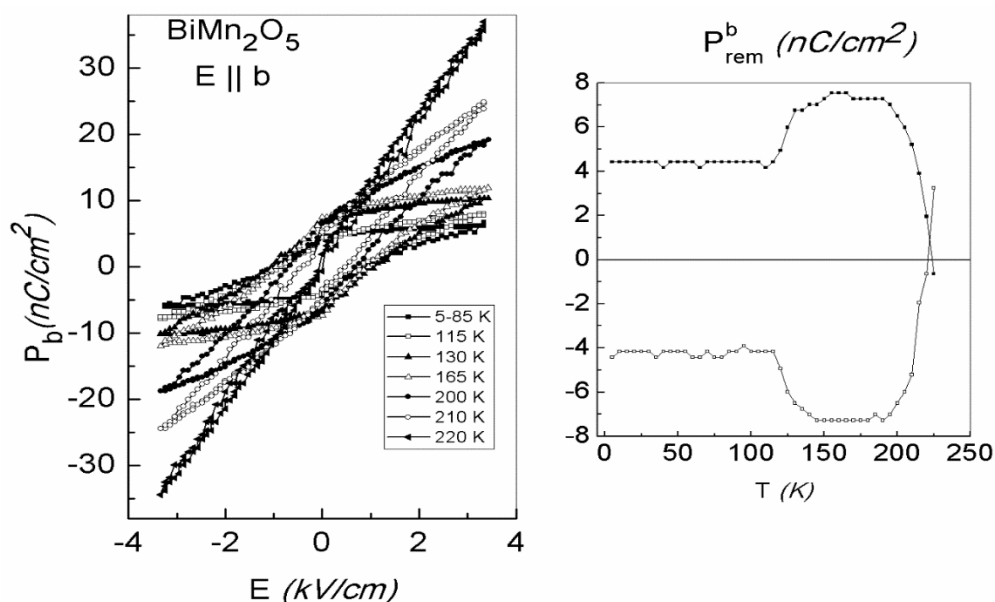


Рисунок 6. Петли гистерезиса электрической поляризации вдоль оси  $b$  для  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ , измеренные PUND методом при фиксированных температурах (слева). Температурные зависимости остаточных поляризаций.

**В пятой главе** рассматриваются проявления локальных полярных областей в рентгеновских исследованиях. Так как локальные полярные области, расположенные в центросимметричной матрице кристаллов, обнаруживают электрическую поляризацию в петлях гистерезиса, они должны обладать локальными сегнетоэлектрическими упорядочениями и иметь нецентральную симметрию. Следовательно, они должны проявляться в расщеплениях основных Брэгговских пиков в методах высокоразрешающей 3-х кристальной рентгеновской дифрактометрии, что действительно было обнаружено нами в таких исследованиях. На Рисунок 7 (слева) представлено такое расщепление для рефлексов (004) в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ . Наблюдаются два узких Брэгговских пиков, характеризующих две хорошо-сформированные структуры со слабым изменением межплоскостных расстояний (в третьем знаке после запятой). Более интенсивный пик относится к центросимметричной матрице, а отщепленный менее интенсивный пик – к областям фазового расслоения. Расщепление наблюдается вдоль оси  $c$ , вдоль которой имеется зарядовое упорядочение, обусловленное чередованием плоскостей, содержащих в исходной матрице только ионы  $\text{Mn}^{3+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$ . Для

$Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ , в которых значительно увеличена концентрация областей фазового расслоения, наблюдаются два слабо расщепленных пиков (004) (Рисунок 7 справа). Наряду с этим наблюдаются периодические пики, независимые от межплоскостных расстояний  $d$ . Они характеризуют 2D сверхструктуру, формируемую чередующимися слоями исходной матрицы и областями фазового расслоения. Период такой сверхструктуры  $\approx 700 - 800 \text{ \AA}$ . Формирование таких 2D структур обусловлено увеличением корреляций между областями фазового расслоения, когда длина прыжков  $e_g$  электроном с ростом температуры становится соизмеримой с расстояниями между областями фазового расслоения. В исходных кристаллах  $GdMn_2O_5$  и  $BiMn_2O_5$  с меньшей концентрацией областей фазового расслоения не наблюдается биений интенсивности Брэгговских пиков, что свидетельствует о существовании в них изолированных областей фазового расслоения. Так как формирование областей фазового расслоения обусловлено балансом одних и тех же сильных взаимодействий во всех изученных кристаллах, мы полагаем, что размеры изолированных областей в  $GdMn_2O_5$  и  $BiMn_2O_5$  имеют тот же порядок величины, что и период 2D сверхструктур в  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  ( $\approx 700 - 800 \text{ \AA}$ ). Таким образом, области фазового расслоения являются наноразмерными образованиями ( $\approx 70-80 \text{ nm}$ ).



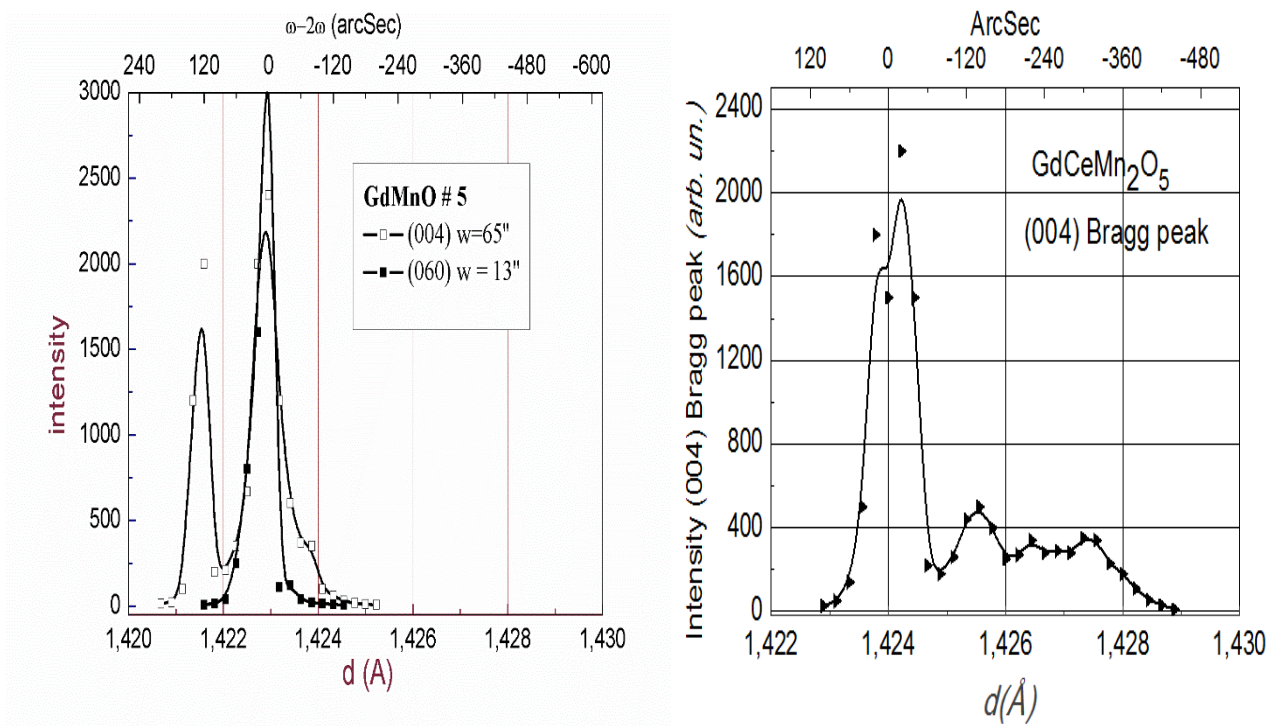


Рисунок 7. Расщепления Брэгговских рефлексов в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  (слева) и  $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$  (справа).

Отметим, что в  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ , из-за искажающих решетку ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , расщепления на два пика основных Брэгговских рефлексов возникает по всем трем осям кристалла.

**В шестой главе** приводится обсуждение природы наблюдаемой электрической поляризации, индуцируемой полярными областями фазового расслоения. Так как области фазового расслоения формируют электрическую поляризацию, они должны иметь нецентральную симметрию. Если наблюдаемые в работе [V. Baledent, et al. Evidence for room temperature electric polarization in  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , Phys. Rev. Lett.114, 117601 (2015)] в ряде  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  слабо интенсивные нецентросимметричные рефлексы отнести к полярным областям фазового расслоения, самопроизвольно формирующимся в этих кристаллах, то симметрия полярных областей фазового расслоения является  $P_2$  (с поляризацией вдоль оси  $c$ ) и  $P_m$  (с поляризацией в плоскости  $ab$ ). Таким образом, наноразмерные полярные области фазового расслоения, расположенные в центросимметричной матрице,

имеют локальное сегнетоэлектрическое упорядочение и формируют суперпараэлектрическое состояние.

Ранее суперпараэлектрическое состояние отдельных наноскопических сегнетоэлектрических областей (в виде шариков) в centrosymmetric диэлектрической матрице было изучено теоретически [M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N.Morozovska, Superparaelectric phase in the ensemble of non-interacting ferroelectric nanoparticles, Phys. Rev. B 78 (2008) 134107]. Впервые такое состояние наблюдалось экспериментально в изучаемых нами мультиферроиках  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ . В этой теоретической работе было показано, что однородная поляризация может возникать в этих частицах-шариках (в нашем случае в областях фазового расслоения) при низких температурах, если их размеры  $R$  меньше чем корреляционный радиус  $R_c$  взаимодействия между диполями, но больше, чем критический радиус  $R_{cr}$ , позволяющий возникновение сегнетоэлектрического порядка внутри области. При выполнении этих условий все диполи внутри полярных областей выстроены параллельно. Поверхностное экранирование полей деполяризации делает выгодным образование однодоменного состояния локальных полярных областей. Если  $R < R_{cr}$  отдельные параэлектрические диполи не коррелированы и представляют собой локальные полярные дефекты, которые могут только расширять исходные Брэгговские пики  $P_{bam}$  симметрии. Тот факт, что в изучаемых нами кристаллах четко фиксируются два расщепленных хорошо-определенных Брэгговских рефлекса, относящихся как к областям фазового расслоения, так и к исходной матрице кристаллов, свидетельствует о том, что условия для существования сегнетоэлектрических однодоменных локальных областей, приведенные в теоретической работе, выполняются в нашем случае.

В теоретической работе также было показано, что для ансамбля сегнетоэлектрических наночастиц в диэлектрической матрице может возникать замороженное суперпараэлектрическое состояние, в котором не происходит спонтанной переориентации поляризации отдельных областей. В таком состоянии

возникают петли гистерезиса и остаточная поляризация как отклик на приложенное электрическое поле  $E$  при температурах ниже температуры замерзания  $T_f$ . Величина температуры  $T_f$  определяется из условия, что потенциальные барьеры переориентации электрических диполей внутри отдельных шариков становятся равными термоактивационным энергиям  $\approx kT_f$ . При  $T \geq T_f$  замороженный суперпараэлектрик превращается в обычный суперпараэлектрик, и петли гистерезиса исчезают. В нашем случае температуры  $T_f$  могут быть отнесены к высокотемпературному исчезновению пиротока в их максимумах, а также температурам исчезновения остаточной поляризации петель гистерезиса. Этому же условию соответствует  $kT_f \approx E_A$  активационному барьеру на границах областей фазового расслоения, при выполнении которого исчезает локальная проводимость областей фазового расслоения. Совпадение всех этих величин в независимых измерениях наблюдается в изучаемых нами мультиферроиках. Таким образом, электрическая поляризация, индуцированная полярными локальными областями, существует в замороженном суперпараэлектрическом состоянии.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**

1. В результате проведения комплекса экспериментальных исследований магнитных и диэлектрических свойств, электрической поляризации, высокоразрешающей рентгеновской дифракции установлено, что в мультиферроиках  $GdMn_2O_5$ ,  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  и  $BiMn_2O_5$  сегнетоэлектрическое упорядочение обменно-стрикционной природы возникает лишь при температурах  $T \leq T_C \approx 30 - 40$  К. При более высоких температурах вдоль всех осей кристалла сегнетоэлектрического упорядочения иной природы не было обнаружено.
2. В широком интервале температур  $5 \text{ К} < T \leq T_f$ , ниже неких температур  $T_f > T_C$ , впервые была обнаружена электрическая поляризация, индуцированная локальными полярными областями фазового расслоения. Такие области самопроизвольно формируются внутри матрицы мультиферроиков благодаря наличию в них равного количества ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  (зарядового

упорядочения) и конечной вероятности туннелирования  $e_g$  электронов между парами этих ионов.

3. При изучении сегнетоэлектрического упорядочения обменно-стрикционной природы нами впервые было показано, что в кристаллах, совершенных с точки зрения рентгеновской дифракции, самопроизвольно, без приложения внешнего электрического поля (при  $E=0$ ), формируется однородное, однодоменное сегнетоэлектрическое упорядочение. Это означает, что обменная стрикция формирует сильное внутреннее поле типа *staggered field*. В результате приложение более слабого однородного поля  $E \parallel b$  может только ослаблять обменно-стрикционную поляризацию. Существенное влияние поля  $E$  наблюдалось лишь вблизи  $T_C$ , когда внутреннее поле значительно ослабевает.
4. Благодаря наличию в  $GdMn_2O_5$ ,  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  и  $BiMn_2O_5$  ионов  $Mn$  с различными валентностями ( $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ ) и конечной вероятности туннелирования  $e_g$  электронов между этими ионами, в мультиферроиках самопроизвольно формируются локальные полярные области фазового расслоения за счет конкурирующих сильных взаимодействий, подобно тому как это имеет место в  $LaAMnO_3$  ( $A = Sr, Ba, Ca$ ). В результате баланса таких взаимодействий формируются динамически равновесные области фазового расслоения.
5. Полярность областей фазового расслоения, расположенных внутри матрицы исходного кристалла, обусловлена следующими двумя факторами. Это локальные деформации октаэдров вокруг ионов  $Mn^{3+}$  за счет эффекта Яна-Теллера и добавочные искажения нецентральных пятиугольных пирамид, в которые попадают ионы  $Mn^{4+}$  меньшего размера по сравнению с ионами  $Mn^{3+}$  при туннелировании  $e_g$  электронов между парами ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ .
6. Наличие в  $GdMn_2O_5$ ,  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  и  $BiMn_2O_5$  областей фазового расслоения подтверждено двумя независимыми измерениями. Трех-кристальная высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия при комнатной температуре обнаруживает расщепления основных Брэгговских рефлексов, которые обусловлены наличием в кристаллах двух близких, но различающихся

между собой хорошо сформированных структур исходной матрицы и областей фазового расслоения. При низких температурах ( $T \leq 30 - 40$  К) локальные области фазового расслоения представляли собой 1D сверхрешетки, от отдельных слоев которых были обнаружены наборы ферромагнитных резонансов, являющихся откликами магнитной подсистемы областей фазового расслоения на приложенное магнитное поле.

7. При температурах  $T > 100$  К во всех изученных кристаллах, вдоль всех осей кристаллов, наблюдались значительный рост диэлектрической проницаемости и проводимости, относящиеся к локальным полярным областям фазового расслоения. Наблюдалась частотная дисперсия для проводимости, характерная для локальной проводимости: чем выше частота, тем выше проводимость. Этот факт также подтверждает наличие локальных областей фазового расслоения.
8. Измерения электрической поляризации производились двумя различными методами: методом измерения пиротока и петель гистерезиса PUND методом. Первым методом измерялась статическая поляризация низкотемпературного сегнетоэлектрического упорядочения обменно-стрикционной природы, возникающая в сильном внутреннем поле без приложения внешнего электрического поля. PUND методом измерялась динамическая поляризация областей фазового расслоения, существующая в широком интервале температур. Этот метод позволял вычесть паразитный вклад проводимости в поляризацию.
9. Учитывая, что слабое внешнее поле  $E$  по сравнению с внутренним полем практически не изменяет обменно-стрикционную поляризацию, используя PUND метод измерения поляризации в слабом поле  $E \parallel b$ , мы получили отклик на это поле в виде петель гистерезиса от локальных полярных областей фазового расслоения. Таким образом, нам удалось при низких температурах разделить вклады от сегнетоэлектрической поляризации обменно-стрикционной природы и областей фазового расслоения.

10. Сравнительный анализ поляризаций, измеренных методами пиротока и PUND методом, позволил проанализировать механизмы формирования статической и динамической поляризаций в изученных мультиферроиках.

## **ПУБЛИКАЦИИ.**

По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей, включенных в Перечень ВАК и 9 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций.

### **Список статей:**

1. Common features of low-temperature spin-charge separation and superlattice formation in multiferroic manganites and antiferromagnetic cuprates/ V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zalesskii, B.Kh. Khannanov// Journal Physics: Condens Matter. – 2013. – V. 25. – ArtNo:#336001.
2. Giant polarization and magnetic dynamics in GdMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ B.Kh. Khannanov, E.I. Golovenchits, V.A. Sanina// В книге (сборнике): 16<sup>TH</sup> RUSSIAN YOUTH CONFERENCE ON PHYSICS AND ASTRONOMY (PhysicA.Spb/2013), Journal Physics: Conference Series. – 2014. – V. 572, 1. – ArtNo:#012046.
3. Temperature evolution of polar states in GdMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Gd<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, B.Kh. Khannanov, M.P. Scheglov, S.G. Zalesskii// Journal Experimental and Theoretical Physics: Letters. - 2014.- V. 100, 6.- стр. 451-456.
4. Room-temperature electric polarization induced by phase separation in multiferroic GdMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ B. Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov// Journal Experimental and Theoretical Physics: Letters. - 2016.- V. 103, 4.- стр. 274-279.
5. Магнитная динамика областей фазового расслоения в мультиферроиках GdMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Gd<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ В.А. Санина, Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц// Физика твердого тела. – 2017. – том 59, 10. – стр. 1932-1939.

6. Electric polarization induced by phase separation in magnetically ordered and paramagnetic states of  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  (R= Gd, Bi)/ В. Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov//Journal Magnetism and Magnetic Materials. – 2017.- v. 421.- стр. 326-335.
7. Замороженное суперпараэлектрическое состояние локальных полярных областей в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ / В.А. Санина, Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц, М.П. Щеглов// Физика твердого тела. – 2018. – том 60, 3. – стр. 531-542.