

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Ханнанов Борис Хакимжанович

**Электрическая поляризация, индуцированная локальными
полярными областями фазового расслоения в
мультиферроиках RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Bi}$) и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., гл.н.с. В.А. Санина

Санкт-Петербург
2019

Оглавление

Введение.....	5
1. Литературный обзор	20
1.1.История открытия мультиферроиков	20
1.2.Магнитоэлектрический эффект и классификация мультиферроиков	25
1.3.Мультиферроики – манганиты II-го типа.....	28
1.4.Фазовое расслоение в манганитах, содержащих ионы марганца различной валентности (Mn^{3+} и Mn^{4+})	36
1.5.Зарядовое упорядочение и фазовое расслоение в мультиферроиках RMn_2O_5 42	42
1.6.Постановка задачи исследований мультиферроиков RMn_2O_5 (Gd и Bi) и $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$	51
2. Объекты и методы исследований	57
2.1.Выращивание и аттестация монокристаллов.....	57
2.2.Метод измерения диэлектрической проницаемости и проводимости	59
2.3.Измерения поляризации	61
2.3.1. Метод термостимулированных пиротоков	62
2.3.2. Pund метод	65
2.4.Магнитные измерения	69
2.5.Высококочувствительный 3-х кристальный метод рентгеновских дифракционных исследований	70
3. Магнитные свойства RMn_2O_5 (R = Gd и Bi) и $GdCeMn_2O_5$	73

3.1. Намагниченность и магнитные фазовые переходы в RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}$ и Bi), а также $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$	73
3.2. Проявление фазового расслоения при низких температурах в виде набора ферромагнитных резонансов от 1D свехрешеток в RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}$ и Bi), а также $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$	79
4. Сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}$ и Bi) и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$	83
4.1. Сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства мультиферроиков GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$	83
4.1.1. Низкотемпературная диэлектрическая проницаемость и проводимость мультиферроиков GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$	83
4.1.2. Диэлектрическая проницаемость и проводимость мультиферроиков GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ в широком диапазоне температур	85
4.1.3. Поляризация мультиферроиков GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, измеренная методом пиротока	90
4.1.4. Поляризация мультиферроиков GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, измеренная PUND методом	95
4.2. Сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5	103
4.2.1. Низкотемпературная диэлектрическая проницаемость и проводимость мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5	103
4.2.2. Поляризация мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5 , измеренная методом пиротока	104
4.2.3. Поляризация мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5 , измеренная PUND методом	105

4.2.4. Диэлектрическая проницаемость и проводимость мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5 в широком диапазоне температур	108
5. Проявления локальных полярных областей в рентгеновских исследованиях ..	115
6. Обсуждение результатов	118
7. Заключение	126
Список цитируемой литературы.....	133

Введение

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 управлением. Эти материалы представляются также перспективными с точки зрения прикладных задач современной техники для построения элементной базы современной и перспективной электроники, спинтроники и информационных технологий [1–5].

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 EuMn_2O_5 (представитель семейства мультиферроиков RMn_2O_5 (R-редкоземельные ионы, Y и Bi)), в котором температура Нееля антиферромагнитного упорядочения ≈ 40 К, а температура Кюри сегнетоэлектрического упорядочения ≈ 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 EuMn_2O_5 и разбавленных ионами 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 centrosymmetric матрице (пр. гр. Pbam) этих кристаллов самопроизвольно формируются локальные мультиферроичные области фазового расслоения [6].

Это обусловлено наличием в этих кристаллах равного, или близкого, количества ионов различной валентности Mn^{3+} и Mn^{4+} соответственно в EuMn_2O_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 Mn^{3+} и 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 и спинтроники [7,8].

Наряду с этим, большое фундаментальное значение имеет изучение мультиферроичной природы локальных областей фазового расслоения в исходных и разбавленных ионами Ce^{4+} RMn_2O_5 с различными R ионами, влияния на эти области внешних электрического и магнитного полей, изучение их магнитной и электродипольной динамики. Разбавление ионов R^{3+} ионами 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 RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}$ и Bi), а также разбавленный $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. Ион Gd^{3+} (основное состояние $^8\text{S}_{7/2}$) обладает максимальным спином в ряду R ионов. Так как ион Gd^{3+} находится в S состоянии, он практически не приводит к локальным искажениям решетки. В то время как немагнитный ион 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 GdMn_2O_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 GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_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 GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_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 К) 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 К, 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 существования 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 ($< 30 - 40\text{K}$) наблюдением СВЧ магнитной динамики, характерной для ферромагнитных корреляций областей фазового расслоения.

Научная новизна работы:

1. В результате комплекса экспериментальных исследований установлено, что в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 сегнетоэлектрическое упорядочение возникает лишь при температурах $T \leq T_C \approx 30-40$ К. При более высоких температурах, вдоль всех осей кристалла, сегнетоэлектрическое упорядочение не было обнаружено, хотя оно и было ранее предсказано в структурном исследовании ряда RMn_2O_5 с различными R ионами [9]. В этой работе методом синхротронного резонансного рентгеновского рассеяния наряду с интенсивными рефлексами, относящимися к центральной пр.гр. P_{harm} , наблюдались также слабоинтенсивные рефлексы, которые не могли быть описаны центральной симметрией.
2. Впервые было показано, что в GdMn_2O_5 , совершенных с точки зрения рентгеновской дифракции, самопроизвольно, без приложения внешнего электрического поля (при $E=0$), формируется 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 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ 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 тунеллированием e_g электронов между парами ионов $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$

(интеграл переноса ≈ 0.3 eV); взаимодействие Яна-Теллера (≈ 0.7 eV), приводящее к локальным искажениям октаэдров вблизи ионов Mn^{3+} , возникающих в результате перезарядки ионов $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ e_g электронами; Кулоновское отталкивание e_g электронов (≈ 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 $k_B T_f \approx E_A$ (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 [10], выполняются в полярных областях фазового расслоения в наших мультиферроиках. Наше исследование является первым экспериментальным наблюдением замороженного суперпараэлектрического состояния.

6. 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 кристалльной 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.
7. 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 GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_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 centrosymmetric 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, GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 проявляют мультиферроичные свойства и управляются магнитными и электрическими полями, что представляется

перспективным для практических применений в спинтронике и информационных технологиях [1–8].

Положения, выносимые на защиту:

1. Низкотемпературное сегнетоэлектрическое упорядочение в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 имеет обменно-стрикционную природу и формируется в сильном внутреннем электрическом поле типа staggered field чередующихся ферромагнитных и антиферромагнитных пар ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} вдоль оси b . Приложенное внешнее однородное электрическое поле лишь ослабляет это внутреннее поле и поляризацию.
2. Благодаря наличию ионов различной валентности Mn^{3+} и Mn^{4+} с близкими концентрациями и конечной вероятности туннелирования e_g электронов между парами ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_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. Высокоразрешающая 3-х кристалльная 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 [10].

Методология и методы исследования:

1. Монокристаллы RMn_2O_5 (R - Gd, Bi) и легированные ионами Ce^{4+} кристаллы $\text{R}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($x = 0.2$) выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Они представляли собой прямоугольные пирамиды толщиной 2-3 мм и площадью $3 \times 5 \text{ мм}^2$. Аттестация образцов по симметрии и составу производилась методами рентгеноструктурного фазового анализа и рентгеновского флюоресцентного анализа, соответственно. Все выращенные монокристаллы имели симметрию с центросимметричной пр. гр. Pbam 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^2 . 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. Используемый 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 (Quntum 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 магнитополевые измерения магнитных свойств; температурно-частотных и магнитополевых зависимостей диэлектрических свойств; температурных и магнитополевых 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 Совецание 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

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 RMn_2O_5 с зарядовым упорядочением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , одинаковое количество которых содержится в этих мультиферроиках. Приводится обзор литературных данных по формированию локальных областей фазового расслоения в манганитах LnAMnO_3 ($A=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$), также содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} с различной валентностью. Рассматривается аналогичный механизм формирования локальных областей фазового расслоения и зарядового упорядочения в RMn_2O_5 . Приводится постановка задачи исследований мультиферроиков RMn_2O_5 (Gd и 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 GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 и низкочастотной СВЧ магнитной динамики локальных полярных областей фазового расслоения, подтверждающих их существование при низких температурах $T \leq 30\text{-}40$ К.

В **четвертой** главе приводятся результаты исследования диэлектрических свойств и электрической поляризации в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 как в сегнетоупорядоченном низкотемпературном состоянии, так и параэлектрическом состоянии вплоть до температур, превышающих комнатную. Изучено влияние магнитного поля до 6 Т на диэлектрические свойства и поляризацию.

В **пятой** главе изучаются проявления локальных полярных областей фазового расслоения в высокоразрешающей 3-х кристальной рентгеновской дифрактометрии, доказывающие их существование при комнатной температуре.

В **шестой** главе приведено обобщающее обсуждение результатов.

В **седьмой** главе приведено заключение, в котором обобщены основные выводы к диссертационной работе.

Список цитируемой литературы содержит 101 наименование.

1. Литературный обзор

1.1. История открытия мультиферроиков

К мультиферроикам относятся вещества, в которых сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения [11,12].

Электрические и магнитные явления известны с давних пор. Связь электричества и магнетизма в электромагнитных волнах установлена со времен уравнений Максвелла. Но электрическое (сегнетоэлектрическое) и магнитное упорядочения в твердых телах до середины 20 века изучались независимо друг от друга. Это было обусловлено различной природой этих упорядочений и существенной разницей величин взаимодействий, ответственных за такие упорядочения. Возникновение спонтанного упорядочения электрических диполей в диэлектрических кристаллах (сегнетоэлектричество) возникает при корреляции смещений заряженных ионов из локальных centrosymmetric позиций в решетке кристаллов ниже температуры Кюри (T_C). В результате сегнетоэлектрический фазовый переход при $T = T_C$ является одновременно структурным фазовым переходом в состояние с нецентральной симметрией. Таким образом, сегнетоэлектричество может существовать лишь в кристаллах с симметрией, не обладающей центром инверсии [13,14].

За возникновение сегнетоэлектрических упорядочений ответственны сильные электростатические взаимодействия. Магнитное же упорядочение обусловлено корреляцией ориентации спинов ионов в решетке и возникает за счет обменного взаимодействия между спинами [15].

Такое взаимодействие значительно слабее электростатических взаимодействий между ионными зарядами. Магнитное упорядочение может существовать в кристаллах любой симметрии.

Возможность взаимного влияния магнитных и электрических степеней свободы в диэлектриках обсуждалась теоретически еще Пьером Кюри в 1894 г. в работе [16]. Однако, реальное обнаружение и изучение такой магнитоэлектрической связи началось в 1959 г. с короткого замечания Ландау и Лифшица о возможности пьезомагнитного эффекта в кристаллах определенной симметрии в Курсе по теоретической физике [17]. В том же 1959 г. И.Е. Дзялошинский предсказал существование линейного магнитоэлектрического эффекта в кристаллах определенной симметрии [18], а Д.Н. Астров его впервые наблюдал в Cr_2O_3 [19]. Приложенное постоянное электрическое поле наводило намагниченность в антиферромагнитном Cr_2O_3 ниже температуры Нееля (T_N) антиферромагнитного упорядочения. Коэффициент магнитоэлектрической связи, введенный в [18], был мал ($\alpha \sim 1.2 \cdot 10^{-5}$). Кристалл Cr_2O_3 не является сегнетоэлектриком. Возникал вопрос о том, возможно ли влиять магнитным полем на сегнетоэлектрические свойства сегнетоэлектриков. Открытию сегнетомагнитных соединений предшествовал период интенсивного и успешного развития физики магнитных явлений и сегнетоэлектричества в отдельности. Поиск новых сегнетоэлектрических соединений привел в 1958 г. группу ленинградских физиков к открытию сегнетоэлектриков со структурой перовскита и значительным содержанием ионов железа. Последнее обстоятельство дало основание надеяться, что соединения со структурой перовскита могут быть одновременно сегнетоэлектриками и ферро(антиферро)магнетиками. Для удовлетворения условий, необходимых для возникновения сегнетоэлектричества и магнетизма, в октаэдрические позиции перовскитов были введены ионы, одни из которых были сегнетоактивными, а другие — магнитными. Таким образом в 1961 г. был получен

первый сегнетомагнетик $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3$, сочетающий сегнетоэлектрические свойства с антиферромагнитными, и первые твердые растворы $(1 - x) \text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x \text{Pb}(\text{Mg}_{1/2} \text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (в скобках указаны ионы в октаэдрических положениях) [20]. Первоначально измерения сегнетомагнитных свойств были проведены на поликристаллических образцах, а затем на монокристаллах $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [21]. Одним из первых сегнетомагнетиков является также BiFeO_3 , в котором обнаружены сегнетоэлектрическое [22] и антиферромагнитное упорядочения [23].

Наиболее известные сегнетоэлектрики такие как BaTiO_3 или $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT), а также ряд других соединений имеют структуру перовскита с общей формулой ABO_3 (рисунок 1). Ионы А (Pb, Bi, Tl) обычно являются ионами с уединенными парами $6s^2$ электронов, а В ионы – переходные элементы с пустыми $3d^0$ оболочками (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W), которые являются немагнитными. Именно отсутствие электронов на $3d$ оболочках В ионов обеспечивает появление сильной ковалентной связи таких $3d$ ионов с $2p$ орбитальными состояниями ионов кислорода в октаэдрах, что приводит к смещению А ионов из центрально симметричных позиций и возникновению сегнетоэлектричества. Для магнитных ионов В с заполненными $3d^n$ оболочками этот процесс значительно затруднен [24].

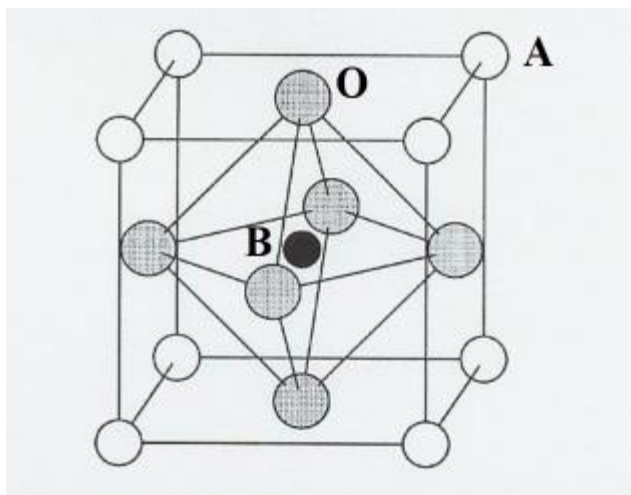


Рисунок 1. Элементарная ячейка перовскита ABO_3 , А ионы с уединенной парой $6s^2$ электронов (Pb, Bi, Tl), а В – переходные элементы (Ti, Zr, Nb, Ta, W, Mo), О – ионы кислорода.

Для указанных выше А ионов с уединенными парами $6s^2$ электронов возможно их смещение из центросимметричных позиций благодаря особым свойствам $6s^2$ электронных пар. Эти электроны не участвуют в химической связи, но имеют высокую поляризуемость благодаря гибридизации этих пар электронов с ближайшими $2p$ электронами кислорода октаэдров. При этом нарушается сферическая симметрия орбиталей $6s^2$ электронов, которые смещаются к ближайшим ионам кислорода (Рисунок 2). В результате происходит смещение А ионов из центральных позиций [24].

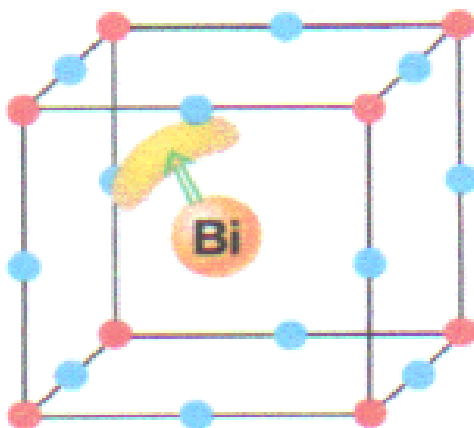


Рисунок 2. Микроскопический механизм формирования поляризации в BiFeO_3 . Упорядочение уединенных пар $6s^2$ электронов ионов Bi^{3+} (желтое облако) индуцирует поляризацию (зеленая стрелка). Красные сферы – ионы железа, голубые – ионы кислорода.

Одновременное существование сегнетоэлектричества и магнетизма может наблюдаться в двух различных ситуациях. В сегнетомагнетиках $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ и твердом растворе $(1 - x) \text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x \text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ [20,22,25,26], обнаруженных Смоленским с сотрудниками, в позициях ионов В сосуществовали ионы с $3d^0$ оболочками и магнитные ионы железа. Оказалось, что возможно получить сегнетомагнетик и в случае полного содержания $3d$ магнитных ионов в В позициях сегнетоэлектриков-перовскитов, если А позиции при этом заняты ионами с уединенными $6s^2$ электронами. Таким примером может служить сегнетомагнетик BiFeO_3 . Однако, в указанных выше сегнетомагнетиках из-за преобладания сегнетоэлектрических взаимодействий над магнитными взаимодействиями, магнитоэлектрическая связь мала и соизмерима с наблюдаемой в Sr_2O_3 .

Ганс Шмидт в 1994 г. [27] ввел термин «мультиферроики» для обозначения класса веществ, обладающих одновременно двумя или более упорядочениями (сегнетоэлектрическим, ферромагнитным, сегнетоэластическим) и имеющих, несмотря на различную природу, ряд сходных свойств: возникновение доменов,

аномальное изменение физических свойств в окрестности фазового перехода, гистерезисные явления и т.д. Сейчас термин мультиферроик чаще всего употребляется в случае сочетания двух ферроэлектрического и ферромагнитного упорядочений. Для более широкого сочетания свойств в одном объекте в последнее время наиболее употребительным термином является ферроики. Далее мы будем использовать термин мультиферроики для веществ, в которых сосуществуют сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочения.

1.2. Магнитоэлектрический эффект и классификация мультиферроиков

Связь электрической и магнитной подсистем в мультиферроиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрического эффекта, дает возможность электрическим полем управлять магнитными свойствами и, наоборот, осуществлять изменение электрических свойств магнитным полем. Такая возможность является чрезвычайно привлекательной для практических применений. Однако, для этого необходимо, чтобы магнитоэлектрический эффект был достаточно велик и наблюдался бы при комнатной температуре.

Магнитоэлектрический эффект при приложении внешних электрического и магнитного полей может быть описан разложением свободной энергии однофазного кристалла [17,18,28–30]

$$\begin{aligned}
 F(E, H) = & -F_0 + P_i^S E_i + M_i^S H_i + \frac{1}{2} \chi_{ij}^E E_i E_j + \frac{1}{2} \chi_{ij}^M H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j \\
 & + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k + \dots
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

Здесь F_0 – свободная энергия для $E=0$ и $H=0$, E – электрическое поле, H – магнитное поле, P^S – спонтанная поляризация, M^S – намагниченность, χ^E – тензор диэлектрической восприимчивости, χ^M – тензор магнитной восприимчивости,

$\alpha_{ij}, \frac{\beta_{ijk}}{2}, \frac{\gamma_{ijk}}{2}$ - тензоры магнитоэлектрического взаимодействия различного ранга. Из выражения (1.1) запишем электрическую поляризацию

$$\begin{aligned} P_i(E, H) &= -\frac{\partial F}{\partial E_i} = \\ &= P_i^S + \chi_{ij}^E E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_j E_k + \dots \end{aligned} \quad (1.2)$$

И намагниченность

$$\begin{aligned} M_i(E, H) &= -\frac{\partial F}{\partial H_i} = \\ &= M_i^S + \chi_{ij}^M H_j + \alpha_{ij} E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \beta_{ijk} E_j H_k + \dots \end{aligned} \quad (1.3)$$

Реакцию на воздействие внешними полями можно описать обобщенным тензором восприимчивости:

$$X = \begin{pmatrix} \chi^E & \chi^{EM} \\ \chi^{ME} & \chi^M \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

где $\chi_{ik}^E, \chi_{ik}^M, \chi_{ik}^{EM} (\chi_{ki}^{ME})$ тензоры второго ранга диэлектрической, магнитной и магнитоэлектрической восприимчивости: $\chi_{ik}^E = \frac{\partial P_i}{\partial E_k}, \chi_{ik}^{EM} = \frac{\partial P_i}{\partial H_k}, \chi_{ik}^{ME} = \frac{\partial M_i}{\partial E_k}, \chi_{ik}^M = \frac{\partial M_i}{\partial H_k}$. Компоненты тензора α_{ij} описывают линейный магнитоэлектрический эффект:

$$\alpha_{ik} = \chi_{ik}^{EM} = \chi_{ki}^{ME} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial H_k} \right)_{H=0} = \left(\frac{\partial M_k}{\partial E_i} \right)_{E=0} \quad (1.5)$$

Тензорные компоненты $\frac{\gamma_{ijk}}{2}$ и β_{ijk} в уравнении (1.1) описывают нелинейные магнитоэлектрические эффекты, которые могут наблюдаться и в кристаллах без магнитного порядка.

Наибольшие значения магнитоэлектрической восприимчивости, и, следовательно, магнитоэлектрических эффектов наблюдаются в кристаллах, имеющих большие значения магнитной и диэлектрической восприимчивостей, т.е. в мультиферроиках. Поскольку максимум восприимчивостей наблюдается вблизи

температуры фазового перехода, сильнейший магнитоэлектрический эффект следует ожидать в материалах с близкими температурами электрического и магнитного упорядочения.

Настоящий прорыв в исследованиях мультиферроиков произошел после открытия мультиферроиков, в которых первичным является магнитное упорядочение, понижающее симметрию решетки до нецентральной. При этом возникает сегнетоэлектрическое упорядочение. В этом случае температуры переходов в магнитное и сегнетоэлектрическое состояния близки, и магнитоэлектрическая связь максимальна, достигая величины порядка 1.

D.I. Khomskii в работе [31] предложил классификацию мультиферроиков по происхождению связи магнитного и сегнетоэлектрического параметров порядка и величинам магнитоэлектрической связи. Мультиферроики I-типа представляют собой кристаллы, в которых сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочения возникают независимо друг от друга и имеют различную природу. Для таких материалов характерны высокие температуры сегнетоэлектрического перехода T_c , большие величины электрической поляризации и значительно меньшие значения температур магнитного упорядочения. Наиболее характерными и изученными представителями мультиферроиков I-го типа являются BiFeO_3 [32] ($T_c \approx 1100\text{K}$, $T_N \approx 643\text{K}$ и $P \approx 90 \mu\text{C cm}^{-2}$) и YMnO_3 [33] ($T_c \approx 914\text{K}$, $T_N \approx 76\text{K}$ и $P \approx 6 \mu\text{C cm}^{-2}$).

Мультиферроиками II-типа являются кристаллы, в которых электрическая поляризация обусловлена магнитным упорядочением и температуры фазовых переходов для обоих параметров порядка близки. Такие мультиферроики были обнаружены значительно позднее мультиферроиков I-типа и до настоящего времени изученные мультиферроики II-го типа имеют низкие температуры фазовых переходов (10 – 40 К) и малые величины поляризаций порядка 10 – 100 $\mu\text{C m}^{-2}$.

1.3. Мультиферроики – манганиты II-го типа

Первыми обнаруженными мультиферроиками II-типа в 80-90-х годах 20 века были орторомбические манганиты RMn_2O_5 (R-редкоземельный ион, Y and Bi), обладающие при комнатной температуре centrosymmetric пр. гр. Pbam [34–39]. Смотри также обзоры в специальном выпуске по физике мультиферроиков в *J.Phys.Cond.Matter*, **20**, 2008 г. [40,41].

В 2003 г. был обнаружен мультиферроик II-рода со структурой перовскита TbMnO_3 , который является представителем класса RMnO_3 (R=Gd, Tb и Dy) мультиферроиков, обладающих при комнатной температуре centrosymmetric пр. гр. Pbnm . [42–44].

Для объяснения низкотемпературных сегнетоэлектрических свойств ниже T_C мультиферроиков II-типа были разработаны микроскопические модели, описывающие возникновение нецентральности решетки и сегнетоэлектричества, которые индуцировались магнитными упорядочениями специального типа [45].

К настоящему времени уже обнаружено множество мультиферроиков II-типа. Как отмечалось выше для таких мультиферроиков характерна сильная магнитоэлектрическая связь. Именно в мультиферроиках II-типа возможно индуцирование электрической поляризации магнитным полем, ее подавление (усиление) или изменение ее ориентации при приложении магнитного поля. Актуальной задачей в настоящее время является поиск и изучение мультиферроиков II-го типа с более высокими температурами фазовых переходов и большими величинами электрической поляризации.

Рассмотрим более детально свойства мультиферроиков-манганитов II-го типа для орторомбических мультиферроиков с общей формулой RMnO_3 (где R = Tb, Ho

и Dy). Для примера, обсудим магнитную структуру и механизмы возникновения электрической поляризации за счет магнитной структуры в TbMnO₃ [44].

Магнитная структура подробно была изучена в работах по рассеянию неполяризованных и поляризованных нейтронов, а также по рентгеновскому резонансному магнитному рассеянию [46].

Магнитное состояние TbMnO₃ сложное. Для него характерны синусоидальные и циклоидные спиновые состояния в Mn³⁺-подсистеме, а также наличие упорядочения в подсистеме ионов Tb³⁺. По мере понижения температуры TbMnO₃ испытывает три фазовых перехода. При температуре T_N = 41 К устанавливается дальний магнитный порядок в виде синусоидальной антиферромагнитной структуры вдоль оси b. При температуре T_S = T_C = 28 К магнитная структура Mn-подсистемы трансформируется в спиральную циклоиду с вращением спинов в bc-плоскости по мере смещения вдоль b-оси и упорядоченных антиферромагнитно вдоль оси c. Одновременно при T ≤ T_C возникает сегнетоэлектрическое упорядочение вдоль оси c. Упорядочение в Tb³⁺-подсистеме появляется при T_{N2} = 7К, что приводит к частичной перестройке упорядоченных Mn³⁺- и Tb³⁺- подсистем. На рисунок 3 представлены температурные зависимости теплоемкости и поляризации, демонстрирующие соответствующие фазовые переходы.

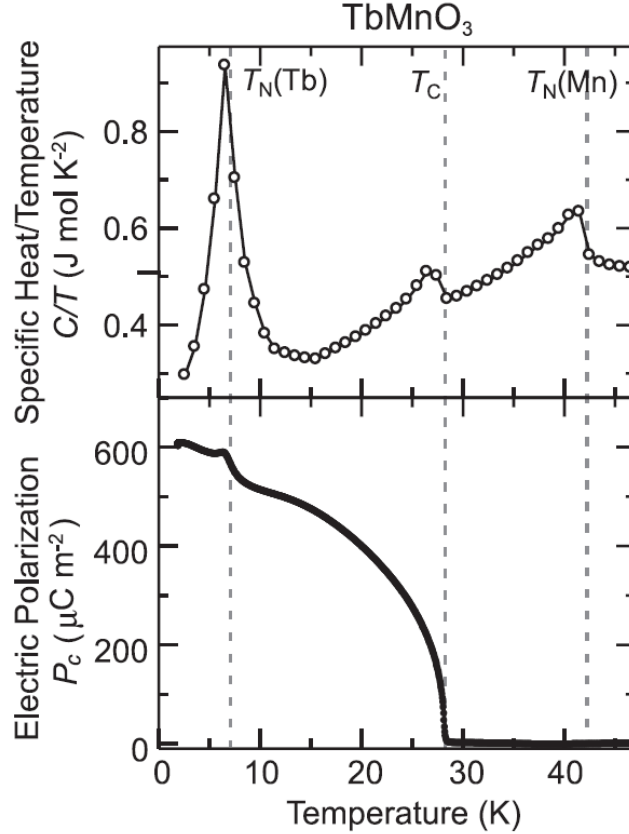


Рисунок 3. Температурные зависимости теплоемкости и поляризации для TbMnO₃.

Циклоидно-спиральная магнитная структура, возникающая ниже T_C является ключом к пониманию возникновения сегнетоэлектричества в RMnO₃ (см. Рисунок 4). Взаимодействие Дзялошинского-Мория [47–49] для такой магнитной структуры смешивает спиновый и решеточный параметры порядка через спин-орбитальное взаимодействие. Это так называемая модель спинового тока

$$[S_{r_i} \times S_{r_{i+1}}], \quad (1.6)$$

описывающая возникновение локальной электрической поляризации

$$P = \gamma [S_{r_i} \times S_{r_{i+1}}] \times (r_i - r_{i+1}), \quad (1.7)$$

где γ константа, связывающая спиновый и орбитальный (решеточный) параметр порядка. Благодаря взаимодействию Дзялошинского-Мория пары ионов Mn³⁺ с различно ориентированными соседними неколлинеарными спинами в позициях $r_i - r_{i+1}$ при смещении вдоль волнового вектора циклоиды \mathbf{q} изменяют расстояния

с соседними ионами кислорода в решетке. Это приводит к нецентральности решетки и возникновению поляризации вдоль оси c , перпендикулярной волновому вектору циклоиды [44].

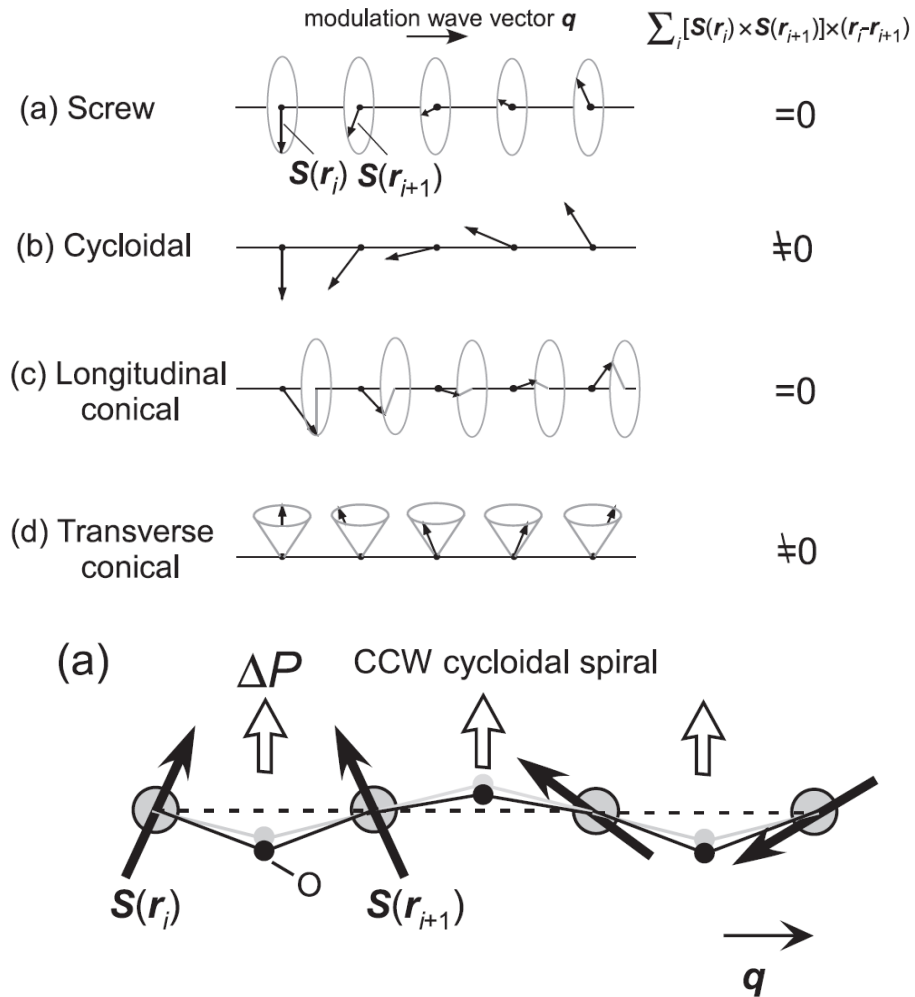


Рисунок 4. Демонстрация того, какого типа неколлинеарности спинов могут формироваться взаимодействием Дзялошинского-Мория, и как формируется поляризация для спиральной циклоиды.

Таким образом, в TbMnO_3 антисимметричное взаимодействие Дзялошинского-Мория ответственно за возникновение поляризации. В то время как в другом классе мультиферроиков-манганитов II –го типа RMn_2O_5 сегнетоэлектрическое упорядочение индуцируется обменной стрикцией при учете симметричных обменных взаимодействий. Рисунок 5 демонстрирует аномалии

диэлектрической проницаемости, характерные для сегнетоэлектрического фазового перехода, и магнитной восприимчивости для антиферромагнитного фазового перехода для EuMn_2O_5 . Как видно температуры сегнетоэлектрического и магнитного переходов близки [34,35,50].

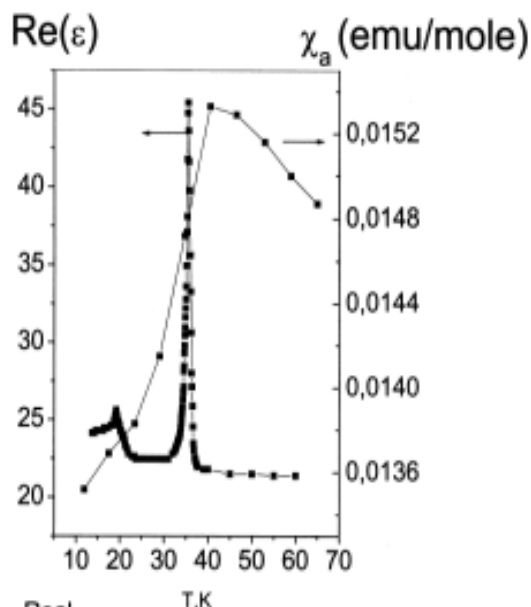


Рисунок 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости вдоль оси b и намагниченности вдоль оси a для EuMn_2O_5 .

Рассмотрим более подробно мультиферроики RMn_2O_5 , которые подробно изучаются в диссертации. Как отмечалось выше, RMn_2O_5 (R-редкоземельные ионы, Y и Bi) обладают при комнатной температуре centrosymmetric пространственной группой $P6_{3m}$. В элементарной ячейке RMn_2O_5 содержится по одному иону марганца различной валентности (Mn^{3+} и Mn^{4+}). Кристаллическая структура RMn_2O_5 представлена на рисунке (рисунок 6).

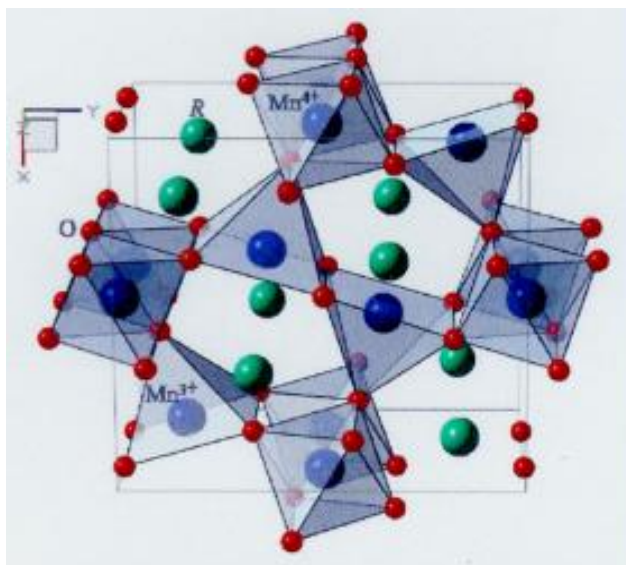


Рисунок 6. Структура RMn_2O_5 . Ионы Mn (синие), ионы кислорода O (красные), редкоземельные ионы (зеленые). Ионы Mn^{4+} в октаэдрах, ионы Mn^{3+} в пятиугольных пирамидах.

Эти мультиферроики обладают одинаковым количеством ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} с различной валентностью и зарядом. Ионы Mn^{4+} находятся в практически неискаженных кислородных октаэдрах. Их 3d оболочки содержат три локализованных t_{2g} электронов. Ионы Mn^{3+} располагаются в нецентральных пятиугольных пирамидах и их 3d оболочки содержат три локализованных t_{2g} электронов и один делокализованный e_g электрон на вырожденном орбитальном дублете. R-ионы занимают позиции, эквивалентные позициям Mn^{3+} ионов.

При наличии в кристалле одинакового количества ионов различной зарядности (валентности) энергетически выгодным является установление определенного порядка в их распределении по кристаллу (зарядовое упорядочение). В RMn_2O_5 имеется два типа зарядового упорядочения. Вдоль оси b чередуются пары ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , которые при температурах $T < T_N = 35-40$ К имеют также чередующиеся ферромагнитную и антиферромагнитную ориентации их спинов (рисунок 7).

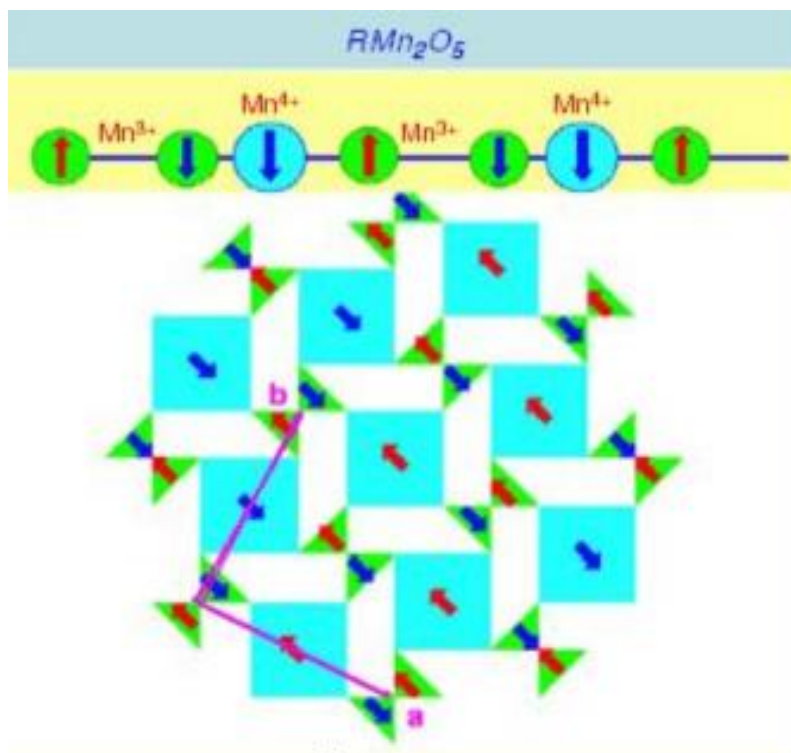


Рисунок 7. Обменный стрикционный механизм возникновения сегнетоэлектрического упорядочения вдоль оси b в RMn_2O_5 . В верхней части представлена цепочка чередующихся пар ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} . Стрелками указаны ориентации спинов этих ионов.

В цепочке чередующихся пар ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} возникают два сильно различающихся по величинам магнитных обменных взаимодействия: двойной обмен между ферромагнитно ориентированными парами и косвенный антиферромагнитный обмен между антиферромагнитными парами. Гамильтониан двойного обмена имеет вид [51,52]

$$H_{DE} = -t_{i+\delta} \cdot |\cos \theta/2|; \quad (1.8)$$

$$E = -J_{DE} \cdot S_i \cdot S_{i+\delta} \cdot \cos \theta/2.$$

Здесь $t_{i+\delta}$ – интеграл переноса e_g электрона между парой соседних ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} , θ – угол между ориентациями спинов этих ионов. E – собственная энергия двойного обмена. Знак минус в формуле (1.8) означает понижение энергии за счет двойного обмена. Напомним, что величины $t_{i+\delta}$ и J_{DE} положительны, т.к. описывают

ферромагнитное обменное взаимодействие. Двойной обмен учитывает наиболее сильный внутри ионный обмен по правилу Хунда, которое требует параллельности спинов во всех состояниях внутри иона i . Гамильтониан для такого обмена имеет вид

$$H_H = -J_H \sum_i \sigma_i S_i; \quad (1.9)$$

$$J_H > 0 \text{ (FM);}$$

$$J_H \sim 1 \text{ eV (} 10^4 \text{ K).}$$

Здесь J_H – константа обмена по Хунду, имеющая величину $J_H \approx 1 \text{ eV}$; σ_i – спин e_g электрона, равный $1/2$; $S_i = 3/2$ – суммарный спин 3-х локализованных спинов на t_{2g} оболочках этого же иона i . В результате учета сильного обмена по Хунду двойной обмен при переносе e_g электрона между двумя соседними ионами ($i+\delta$) возможен лишь при наличии компоненты ферромагнитной ориентации между соседними спинами и максимален при ферромагнитном упорядочении этих спинов. Действительно, при антиферромагнитной ориентации соседних ионов ($\theta = \pi$) двойной обмен запрещен правилом Хунда и перенос электрона невозможен. Только при ферромагнитной ориентации соседних спинов ($\cos(\pi/2)=1$ в формуле (1.5) и двойной обмен разрешен и максимален по величине $E \approx 0.3 \text{ eV}$.

Антиферромагнитный косвенный обмен между соседними спинами имеет вид:

$$H_J = J_{AF} S_i S_j; \quad (1.10)$$

$$J_{AF} \sim 0.01 \text{ eV.}$$

Напомним, что константа антиферромагнитного обмена отрицательна. Различие величин симметричного ферромагнитного двойного обмена ($J_{DE} \approx 300 \text{ meV}$) и косвенного антиферромагнитного обмена ($J_{AF} \approx 10 \text{ meV}$) между этими

парами ионов приводит к обменной стрикции, нарушающей центральность решетки, и приводящей к появлению поляризации вдоль оси b [45] (рисунок 7).

Второй тип зарядового упорядочения в RMn_2O_5 обусловлен послойным расположением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в плоскостях, перпендикулярных оси c . Ионы Mn^{4+} расположены в слоях $z=0.25c$ и $1-z=0.75c$. Ионы Mn^{3+} расположены в слоях $z=0.5c$. R^{3+} ионы лежат в слоях $z=0$. Перенос e_g электронов между парами ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , расположенными в соседних слоях решетки, приводит к фазовому расслоению, которое сказывается на свойствах RMn_2O_5 в низкотемпературном мультиферроичном состоянии и определяет их свойства в парамагнитном состоянии вплоть до комнатных температур.

1.4. Фазовое расслоение в манганитах, содержащих ионы марганца различной валентности (Mn^{3+} и Mn^{4+})

В течение нескольких предыдущих десятилетий активно изучались легированные манганиты LaAMnO_3 ($A=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$), представляющие собой магнитные полупроводники с колоссальным магнитосопротивлением [52–54]. Чистый LaMnO_3 имеет структуру перовскита с пространственной группой Pbnm и является антиферромагнетиком с $T_N=240$ К и Моттовским изолятором. Он состоит из ионов Mn^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Как отмечалось выше, эти ионы содержат в основном состоянии три локализованных t_{2g} электрона и один делокализованный e_g электрон на вырожденном орбитальном дублете. Благодаря Ян-Теллеровской природе ионов Mn^{3+} в неискаженном октаэдре в LaMnO_3 возникает антиферроупругое орбитальное упорядочение, приводящее к возникновению состояния Моттовского изолятора (рисунок 8) [55–58]

cubic to orthorhombic

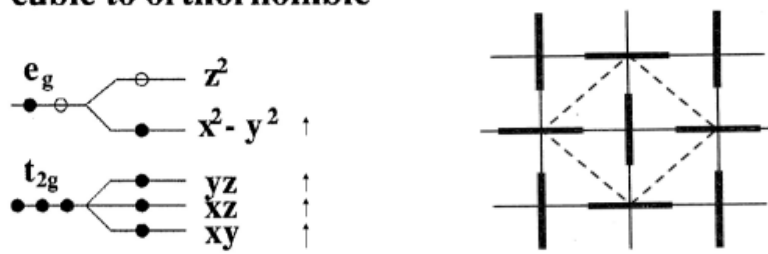


Рисунок 8. Основное состояние ионов Mn^{3+} в октаэдрах в $LaMnO_3$ (слева). Орбитальное упорядочение искаженных октаэдров (справа). Жирные линии – направления растяжения октаэдров, расположенных в шахматном порядке. Штриховые линии – новая элементарная ячейка в состоянии Моттовского изолятора.

При легировании $LaMnO_3$ двухвалентными щелочноземельными ионами $A = Sr, Ca, Ba$, которые занимают позиции ионов La , соседние ионы марганца изменяют валентность в результате реакции $La^{3+} + Mn^{3+} \rightarrow Sr^{2+} + Mn^{4+}$. В результате в $LaSrMnO_3$ появляются пары ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$. Этим парам ионов благодаря сильным взаимодействиям между ними и с матрицей кристалла выгодно аккумулироваться в ферромагнитные проводящие области фазового расслоения внутри диэлектрической антиферромагнитной (парамагнитной) матрицы кристалла [52–54]. Фазовое расслоение формируется следующими взаимодействиями, описываемыми гамильтонианом

$$H = H_H + H_{DE} + H_{JT} + H_Q. \quad (1.11)$$

Здесь уже рассмотренные нами выше двойной обмен H_{DE} (I.6), обмен по Хунду H_H (I.7), Ян-Теллеровское взаимодействие H_{JT} , H_Q - Кулоновское отталкивание. Слабым косвенным антиферромагнитным обменом (H_I (I.8)) можно пренебречь. ие.

Двойной обмен, учитывающий обмен по Хунду, приводит к ферромагнитной ориентации спинов пар ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ и, наряду с Ян-Теллеровским локальным искажением, делает энергетически выгодной аккумуляцию этих пар ионов и e_g электронов, перезаряжающих эти ионы, внутри областей фазового расслоения в

основной антиферромагнитной (парамагнитной) матрицы LaMnO_3 . При этом включается кулоновское отталкивание носителей заряда H_Q , которое препятствует скоплению зарядов в этих областях. Кулоновское взаимодействие описывается гамильтонианом

$$H_Q = V \sum n_i n_j; \quad (1.12)$$

$$V \approx 0.7 \text{ eV},$$

здесь V – величина кулоновского отталкивания, n_i n_j – заселенности электронов в позициях ионов i и j . Кроме того, внутри областей фазового расслоения нарушается орбитальное упорядочение исходной матрицы LaMnO_3 (рисунок 8) за счет включения ионов Mn^{4+} в октаэдрические позиции ионов Mn^{3+} , т.е. в них возникают локальные Ян-Теллеровские искажения, приводящие к изменению орбитального упорядочения в LaAMnO_3 . Гамильтониан орбиталь-орбитального (Ян-Теллеровского) взаимодействия имеет вид

$$H_{JT} = \sum_i g(\tau_i Q_i) + \sum_{i,j} J_{el} Q_i Q_j, \quad (1.13)$$

$$J_{el} \approx 0.7 - 0.8 \text{ eV}$$

здесь Q_i – локальное Ян-Теллеровское искажение решетки вблизи иона i ; τ_i – матрица, описывающая снятие вырождения орбитального дублета, при заселении его e_g электроном. Вся первая сумма в (1.13) описывает смешивание волновых функций в присутствии локальных мод Q_i . Второе слагаемое описывает взаимодействие между локальными искажениями соседних ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} , между которыми осуществляется перенос e_g электрона. Величина такого Ян-Теллеровского взаимодействия $J_{el} \approx 0.7 - 0.8 \text{ eV}$.

Под влияние описанных выше взаимодействий формируются локальные области фазового расслоения, на границах которых возникают барьеры, обусловленные следующими тремя конкурирующими взаимодействиями. Двойной

обмен и взаимодействие Яна-Теллера способствуют скоплению e_g электронов внутри областей фазового расслоения, увеличивая барьер на их границах. Кулоновское взаимодействие препятствует такому скоплению, тем самым ограничивая повышение барьеров. В результате формируются динамически равновесные ферромагнитные проводящие области фазового расслоения определенной формы и размеров внутри диэлектрической антиферромагнитной (парамагнитной) матрицы исходного кристалла. В LaMnO_3 в работах [52,54] эти области рассматривались как сферические области наноскопического размера (≈ 30 nm).

В последующих работах было показано, что фазовое расслоение существует и в иных кристаллах, содержащих 3d переходные ионы с различной валентностью (например, в никелатах и медных сверхпроводниках). При этом форма областей фазового расслоения зависит от соотношения величин взаимодействий, формирующих эти области, и может иметь вид как 2D плоских, так и 1D образований [59–61].

Фазовое расслоение в LnMnO_3 в зависимости от степени легирования приводит к различным состояниям и фазовым переходам в этих манганитах. При некой концентрации легирования (т.е. при определенном соотношении ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и концентрации ферромагнитных, проводящих областей фазового расслоения) возможен фазовый переход I-го рода из диэлектрического в металлическое состояние, одновременно являющийся магнитным фазовым переходом из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Температура такого перехода сдвигается магнитным полем, управляющим ориентацией спинов и, следовательно, величиной двойного обмена. При этом наблюдается колоссальное магнитосопротивление (рисунок 9) [52–54].

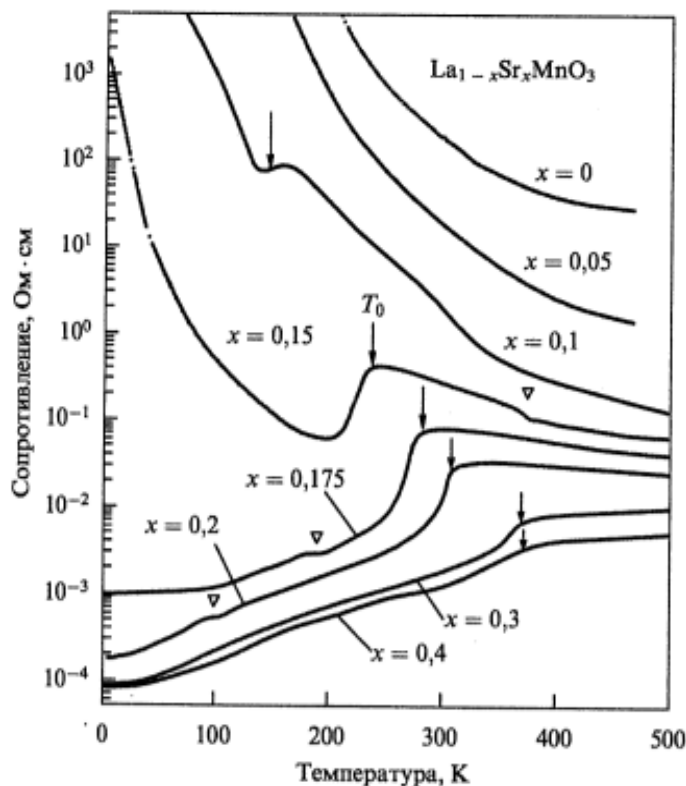


Рисунок 9. Зависимость от температуры сопротивления $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в зависимости от степени разбавления x . При $x=0.15$ видно резкое падение сопротивления, при больших значениях x диэлектрическое поведение сменяется металлическим.

Однако, в том случае, когда легирование обеспечивает появление приблизительно одинакового количества ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в LnAMnO_3 , наблюдаются зарядовое и орбиталь-орбитальное упорядочения при сохранении диэлектрического состояния. В этом случае при изменении температуры возможны фазовые переходы с изменением структурных состояний, при которых изменяются диэлектрические свойства кристалла и возможно сегнетоэлектрическое упорядочение. Такого типа фазовый переход наблюдался в $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [62,63], в котором фазовое расслоение приводило к росту диэлектрической проницаемости и появлению интенсивного максимума диэлектрической проницаемости при температуре зарядового-орбитального фазового перехода, который авторы относили к упорядочению электрических диполей (рисунок 10).

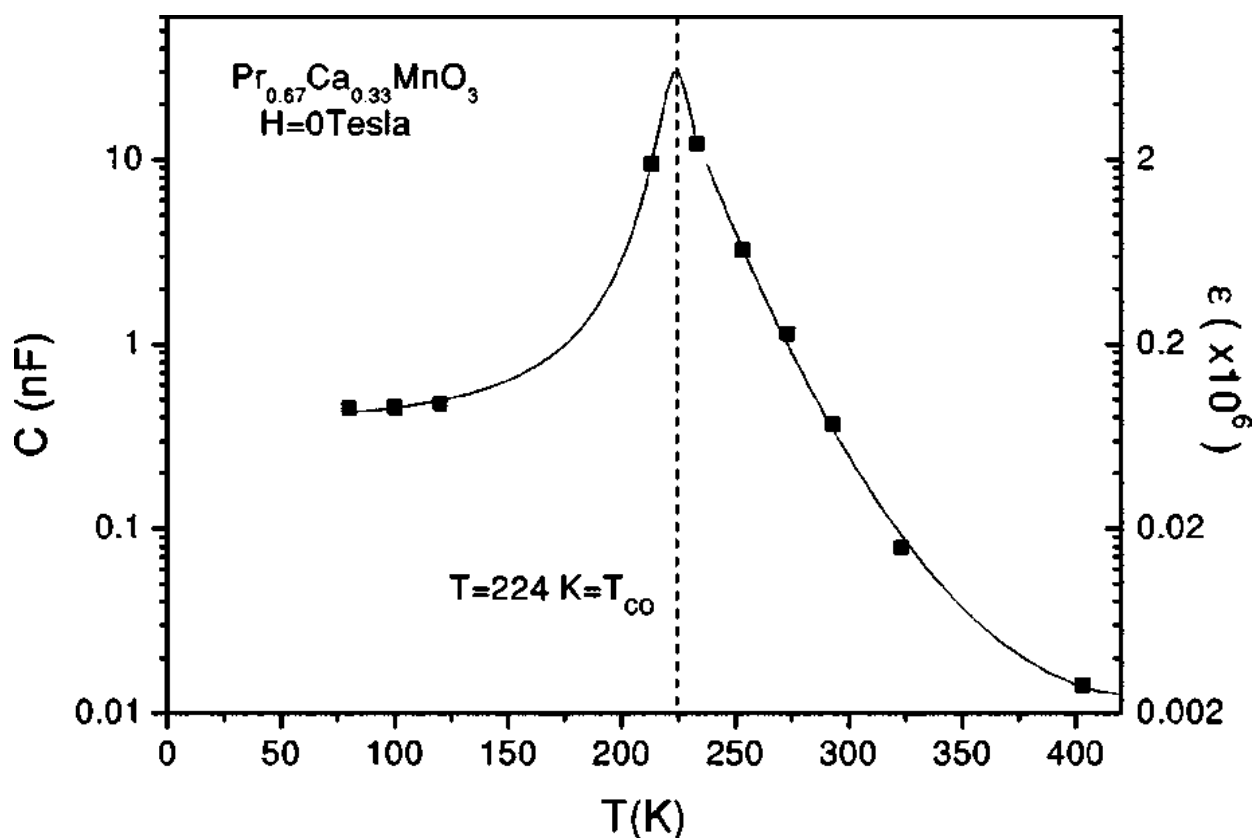


Рисунок 10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости. Максимум соответствует зарядово-орбитальному фазовому переходу.

Таким образом, в $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ возникало мультиферроичное состояние за счет фазового расслоения, обусловленное зарядовым и орбитальным упорядочениями. На эту экспериментальную работу ссылаются авторы теоретической работы [64], как на пример мультиферроика с ионами различной валентности, в котором сегнетоэлектрическое упорядочение возникает одновременно за счет зарядового упорядочения ионов различной валентности и связей между этими ионами (см рисунок 11).

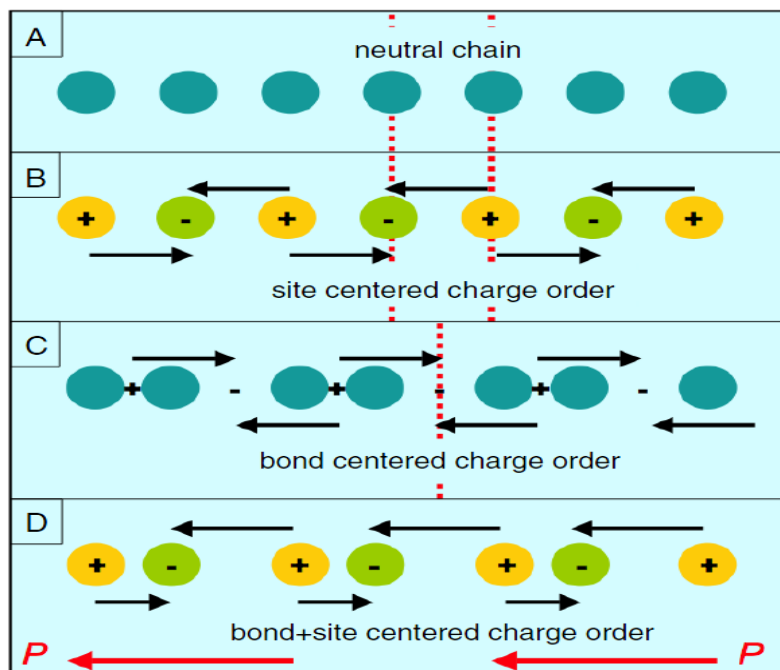


Рисунок 11. Примеры зарядовых упорядочений:

А. Пример 1D нейтральной цепочки.

В. Центрированное зарядовое упорядочение ионов в узлах 1D цепочки.

С. Центрированное зарядовое упорядочение попарно связанных ионов.

Д. Одновременное центрированное упорядочение ионов и связей между ними.

Черные стрелки – компенсирующие друг друга электрические поляризации между заряженными ионами в случаях В и С. Результирующая поляризация, возникающая в случае D. Красные штрихи – плоскости зеркального отражения в случаях А, В, С.

1.5. Зарядовое упорядочение и фазовое расслоение в мультиферроиках

RMn_2O_5

В изучаемых в данной диссертации монокристаллах мультиферроиков RMn_2O_5 имеется одинаковое количество ионов марганца различной валентности, которые, как отмечалось выше, попарно (Mn^{3+} - Mn^{4+}) расположены вдоль оси b . Кроме того, ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} расположены в соседних плоскостях, перпендикулярных оси c (плоскостях $z=0.5c$ и $z=0.25c$, $z=0.75c$, соответственно). Равное количество разно-валентных ионов не может быть случайным образом

распределено в решетке монокристалла определенной симметрии (пр. гр. $Pbam$). Обязательно возникает зарядовое упорядочение, формирующее исходный диэлектрический кристалл с указанной выше центральной симметрией. Ситуация подобна той, которая имеет место в $Ln_{1/2} A_{1/2} MnO_3$ ($A = Sr, Ba, Ca$) с равным количеством ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , в которых формируется зарядово-орбитальное упорядочение в диэлектрическом состоянии кристалла [54]. Как следует из экспериментальных данных, а также по аналогии с подобной ситуацией в $LaMnO_3$, парам $Mn^{3+} - Mn^{4+}$, обменивающимся e_g электронами, выгодно аккумулироваться в отдельные изолированные области наноскопического размера внутри неискаженной исходной диэлектрической матрицы кристалла. При таком процессе фазового расслоения происходит понижение энергии кристалла, обусловленное учетом более слабых взаимодействий по сравнению с электростатическими взаимодействиями (1 eV), обеспечивающими зарядовое упорядочение в исходной матрице кристалла. В такой матрице возникают изолированные области фазового расслоения, для которых характерны локальные искажения решетки, повышенная концентрация e_g электронов (локальная проводимость) и ферромагнитные корреляции спинов, обусловленные двойным обменом. Фазовое расслоение в RMn_2O_5 является динамически равновесным и формируется при балансе тех же сильных взаимодействий, что и в случае $LaMnO_3$. Двойной обмен и локальный эффект Яна-Теллера приводят к аккумуляции пар ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$, обменивающихся e_g электронами. В то время как Кулоновское отталкивание ограничивает размер возникающих областей фазового расслоения. Следует отметить, что в отличие от $LnMnO_3$, в котором пары ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} появляются в результате легирования исходного $LnMnO_3$, в изучаемых нами RMn_2O_5 такие пары ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} находятся в этих мультиферроиках. По этой причине процесс образования локальных областей фазового расслоения для

RMn_2O_5 происходит самопроизвольно внутри идеального кристалла и является энергетически выгодным [6].

В результате, монокристаллы RMn_2O_5 при всех температурах представляют собой диэлектрическую матрицу исходного кристалла, в которой расположены изолированные области фазового расслоения с иным распределением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Эти области обладают свойствами, отличными от исходной матрицы. Внутри областей имеются локальные структурные искажения по сравнению с исходной матрицей. Эти области обладают локальной проводимостью, обеспеченной перескоками e_g электронов между парами ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Благодаря двойному обмену между спинами пар ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} возникают ферромагнитные корреляции внутри областей. На границах областей фазового расслоения с исходной матрицей формируются барьеры. Температурная эволюция состояний областей фазового расслоения определяется соотношением величин kT и барьеров на границах областей фазового расслоения.

Состояния в RMn_2O_5 , возникающие в результате фазового расслоения и самоорганизации e_g электронов, были подробно исследованы в исходных мультиферроиках-манганитах EuMn_2O_5 , а также легированных $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. В них проводились сравнительные исследования диэлектрических и магнитных свойств, а также теплоемкости, рентгеновского дифракционного исследования, и Рамановского рассеяния света [6,65]. Фазовое расслоение наблюдалось и в исходных кристаллах, но легирование EuMn_2O_5 ионами Ce^{4+} , которые замещали ионы Eu^{3+} , приводило к значительному его усилению. Действительно, в легированном кристалле и в плоскости $z=0$ появлялись электроны благодаря реакции $\text{Eu}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + e$, которые в соседних плоскостях $z=0.25c$ и $1-z=0.75c$ превращали ионы Mn^{4+} в ионы Mn^{3+} ($\text{Mn}^{4+} + e = \text{Mn}^{3+}$). Это обеспечивало появление добавочного канала легирования по сравнению с собственным внутренним легированием в исходном кристалле EuMn_2O_5 , который мы рассмотрели выше.

Формирование фазового расслоения приводило к частотно зависимым резким нарастаниям диэлектрической проницаемости и максимумам локальной проводимости при температурах выше 185 К, включая и комнатную температуру, особенно в $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (рисунок 12 и рисунок 13) [6].

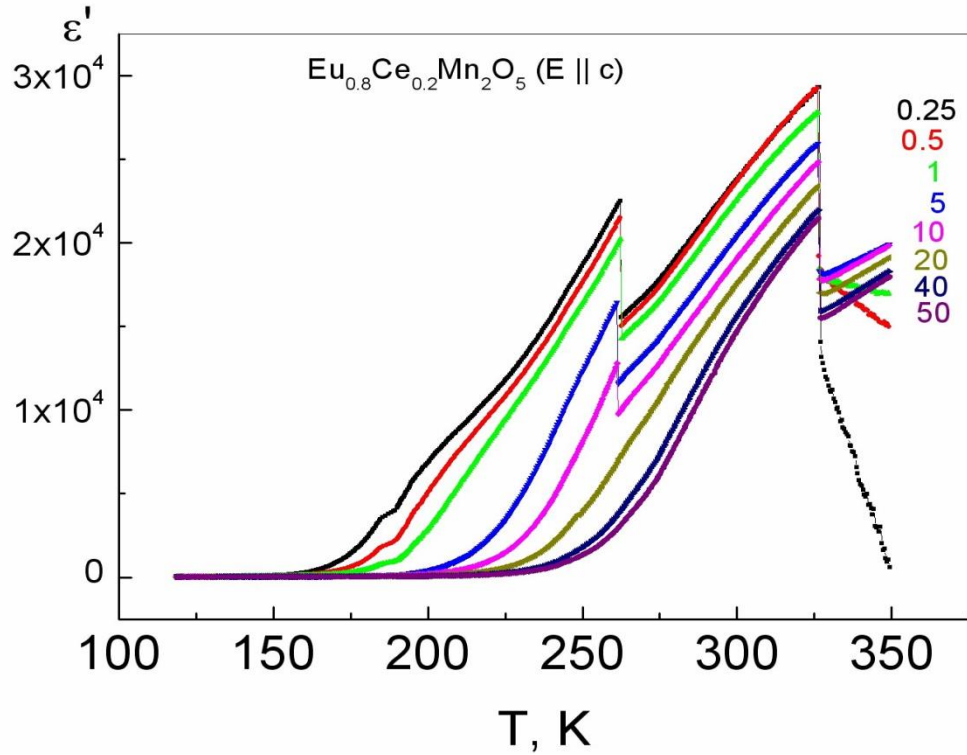


Рисунок 12. Зависимость от температуры диэлектрической проницаемости в $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ вдоль оси c для ряда частот в kHz, указанных на рисунке.

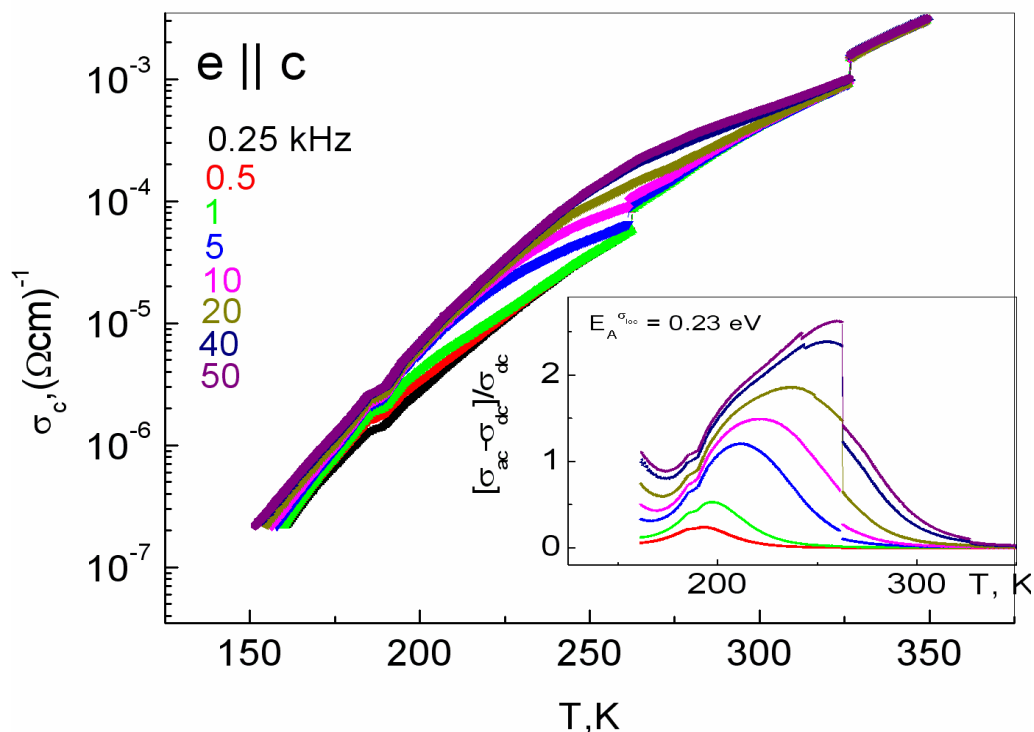


Рисунок 13. Зависимость от температуры проводимости для $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ вдоль оси c для ряда частот, указанных на рисунке. На вставке: локальная проводимость.

Исследования тонкой структуры Брэгговских рефлексов в высокочувствительном 3-х кристальном методе рентгеновской дифракции [6], обнаружили слоистую сверхструктуру в EuMn_2O_5 и $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ вдоль оси c при комнатной температуре, представляющую собой чередование слоев исходного диэлектрического кристалла EuMn_2O_5 и заряженных слоев с избытком ионов Mn^{3+} (рисунок 14). Особенно отчетливо это проявилось в легированном кристалле. Ширины слоев в 2D сверхструктуре были 900 \AA в EuMn_2O_5 и 700 \AA в $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ [6].

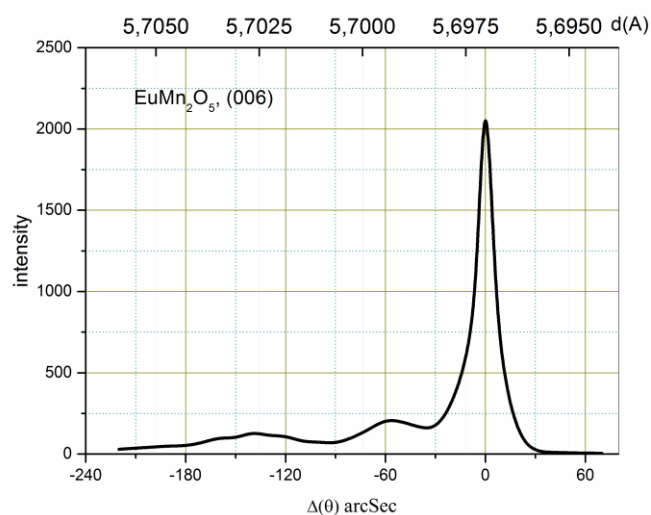
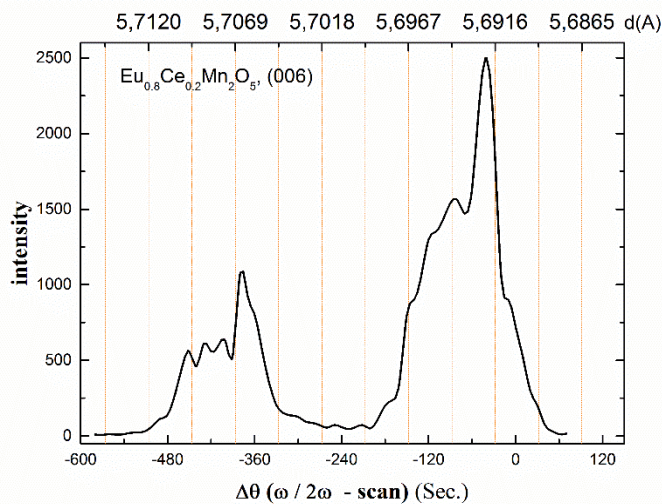


Рисунок 14. Расщепление Брэгговского пика (006) для $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (верхний рисунок) и EuMn_2O_5 (нижний рисунок). Верхние оси – межплоскостные расстояния в Å, нижние оси – углы качания в поперечной плоскости относительно выставленного Брэгговского пика в поперечной плоскости в угловых секундах.

Как видно, в $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ Брэгговский рефлекс (006) при комнатной температуре расщепляется на два пика, различающихся межплоскостными расстояниями. Более интенсивный пик относится к слоям основной исходной матрицы. Менее интенсивный пик относился к искаженным слоям фазового

расслоения. На их фоне видны осцилляционные биения, характерные для 2D слоистых структур. В EuMn_2O_5 , в котором концентрация областей фазового расслоения значительно меньше, видны только осцилляционные биения, характеризующие 2D структуру. Однако, сам факт существования таких осцилляций говорит о наличии чередующихся слоев исходного кристалла и областей фазового расслоения.

При низких температурах 2D слои фазового расслоения имеют вид изолированных, электрически нейтральных 1D сверхрешеток. В них чередуются ферромагнитные проводящие и диэлектрические слои. При исследовании теплоемкости EuMn_2O_5 и $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ было показано, что наблюдается один и тот же набор фазовых переходов при низких температурах в этих двух кристаллах [6]. Это означает, что 1D сверхрешетки при низких температурах занимают малый объем как исходного, так и легированного кристаллов, а теплоемкость фиксирует фазовые переходы матрицы кристаллов [6]. От изолированных слоев сверхрешеток наблюдался набор ферромагнитных резонансов, интенсивность которых резко падала при $T \leq 30$ К. Набор ферромагнитных резонансов от отдельных слоев 1D сверхрешетки описывается в модели магнитной динамики ферромагнитных мультислоев [67]. Как оказалось, в RMn_2O_5 с различными R ионами наблюдались подобные наборы ферромагнитных резонансов от слоев сверхрешеток, свидетельствуя о существовании фазового расслоения (рисунок 15) [68–70].

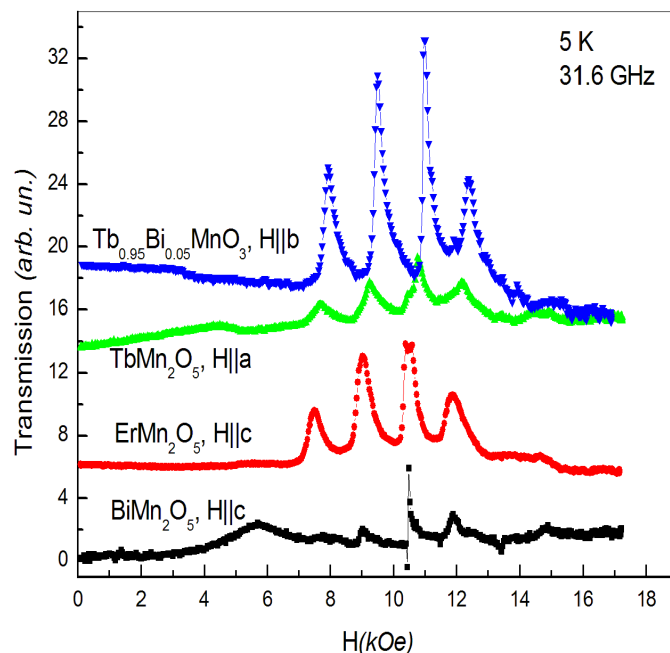


Рисунок 15. Набор ферромагнитных резонансов от 1D сверхрешеток в RMn_2O_5 с различными R ионами при $T=5$ K, на частоте 31.6 GHz.

Как показано в работе [6] при температурах выше 40-50 K нарастает прыжковая проводимость из проводящих слоев 1D сверхрешеток и по мере роста температуры начинается формирование 2D слоистой структуры, которая существует в интервале температур 185 -320 K. Температурная эволюция 2D структуры происходит скачками (рисунок 12 и рисунок 13) [6]. Сначала вблизи 260 K формируется однородная 2D сверхструктура, а затем вблизи 330 K она начинает разрушаться термическими флуктуациями. Для 2D слоистой структуры характерны большая диэлектрическая проницаемость и локальная проводимость в проводящих слоях (рисунок 12 и рисунок 13).

Первое исследование Рамановского рассеяния [71,72] в мультиферроиках RMn_2O_5 было проведено в работе [73]. При изучении Рамановского рассеяния света в EuMn_2O_5 и $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ при температурах $T > 100$ K наблюдались зависящие от температуры сдвиги частот A_g оптических фононов, относящихся к ионам Mn в октаэдре, которые обнаруживали аномалии, при тех же температурах, при которых

наблюдались особенности в температурных зависимостях диэлектрической проницаемости [6]. Наблюдалось интенсивное квазиупругое рассеяние (рисунок 16а), температурные зависимости интегральной интенсивности (рисунок 16б) и полуширины (рисунок 16с) которых также согласовывались с аномалиями диэлектрической проницаемости (см. рисунок 12). Эти аномалии связывались нами с перестройкой 2D сверхструктуры областей фазового расслоения.

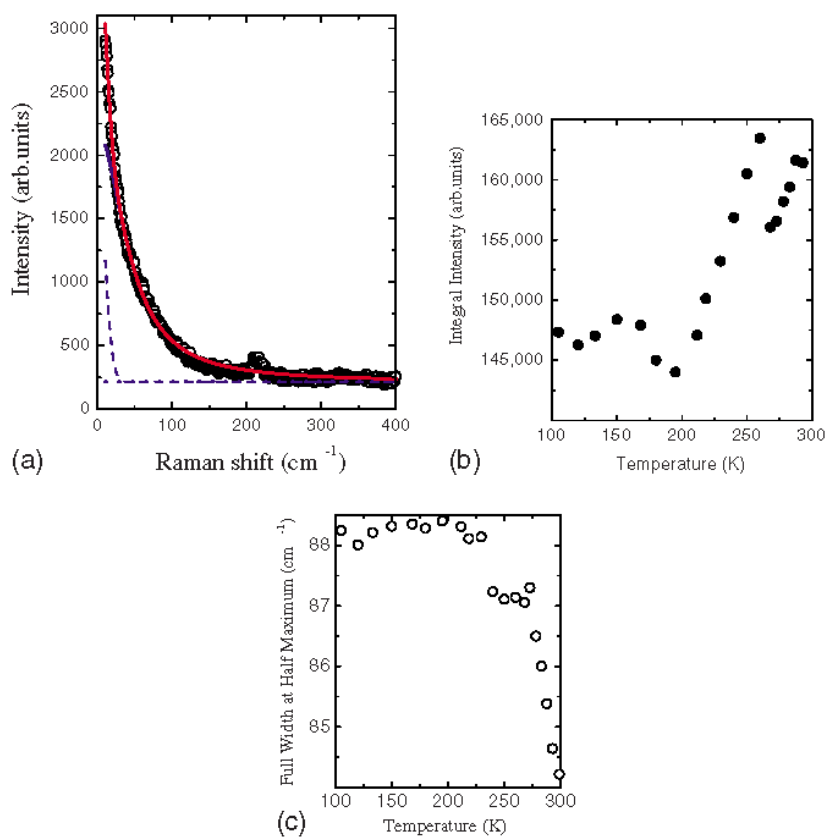


Рисунок 16. Температурная зависимость интенсивности квазиупругого рассеяния в $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. Штриховая синяя линия – фоновое значение. Кружки – экспериментальные точки. Красная линия – фиттинг функцией Лоренца (а). Температурные зависимости интегральной интенсивности (б) и полуширины (с) квазиупругого рассеяния.

Таким образом, совокупность исследований различными методами (как контактными, так и бесконтактными – диэлектрической проницаемости и магнитных резонансов, Рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния

света), однозначно свидетельствовали о наличии изолированных областей фазового расслоения в EuMn_2O_5 и $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, которые обладали локальными мультиферроичными (полярными и магнитными) свойствами [6,65].

1.6. Постановка задачи исследований мультиферроиков RMn_2O_5 (Gd и Bi) и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$

В представленной диссертации ставилась задача детального изучения природы и свойств сегнетоэлектрического упорядочения в RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Gd}$ и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ при температурах ниже магнитного упорядочения. Кроме того, мы пытались установить возможность существования, а также определить природу электрической поляризации в парамагнитном состоянии, включая комнатную температуру. Прежде всего, нас интересовал вопрос об электрической поляризации, индуцированной полярными областями фазового расслоения, которая существует при температурах выше T_C , вплоть до комнатной температуры. Также ставилась задача изучения магнитных свойств RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Gd}$ и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ в широком диапазоне температур 5 – 350 К.

В диссертации для решения поставленной задачи были выбраны два модельных объекта RMn_2O_5 с различными R ионами ($\text{R}=\text{Gd}^{3+}$ и Bi^{3+}). Ион Gd^{3+} (основное состояние $^8S_{7/2}$) имеет максимальный спин среди R-ионов и в основном состоянии слабо связан с решеткой. В работе [74] было показано, что усиление однородного обмена Gd-Mn в GdMn_2O_5 на порядок увеличивает поляризацию при $T \leq T_C = 30$ К по сравнению с другими RMn_2O_5 .

Ион Bi^{3+} , как отмечалось выше, имеет наружную оболочку с уединенной $6s^2$ парой электронов, что делает этот ион сильно поляризующим решетку. При этом Bi^{3+} ион не является магнитным. Таким образом, у нас имелась возможность исследовать влияние на общую для этих кристаллов подсистему марганцевых

ионов однородного магнитного Gd-Mn обмена и сильно-поляризуемых немагнитных ионов Bi^{3+} . В работах [75–78] изучались магнитные, магнитоэластические и диэлектрические свойства BiMn_2O_5 . Исследовался также легированный мультиферроик $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ с усиленной концентрацией областей фазового расслоения [79].

Стимулирующим фактором для постановки задачи исследования электрической поляризации как в магнитоупорядоченном, так и парамагнитном состояниях, для выбранных объектов исследования являлись результаты двух работ. В нашей работе [79] в которой изучалась электрическая поляризация методом пиротока в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, и была впервые обнаружена электрическая поляризация в парамагнитной фазе, которая управлялась магнитным полем. Мы связывали влияние магнитного поля на поляризацию с тем обстоятельством, что эта поляризация была индуцирована фазовым расслоением, которое управляется магнитным полем через двойной обмен.

Вторая работа [9] посвящена тщательному структурному исследованию ряда мультиферроиков RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ и Dy) методом синхротронного резонансного рассеяния при комнатной температуре. В этой работе наряду с интенсивными рефлексами, соответствующими центральной пространственной группе Pbam , наблюдались также слабоинтенсивные рефлексы, которые не могли быть описаны центральной симметрией. На рисунок 17 слабоинтенсивные рефлексы, помеченные стрелками, относятся к нецентральному рефлексам. При подборе симметрий, описывающих наблюдаемые слабо интенсивные рефлексы и согласующихся с пр.гр. Pbam , авторы [9] в рамках анализа только структурных данных не могли отдать предпочтение одной из двух возможных нецентральных моноклинных структур. Это пр. гр. P_2 , допускающая поляризацию вдоль оси c , и пр.гр. Pm , допускающая поляризацию в плоскости ab . Авторы [9] считали, что предлагаемые ими нецентральные группы относятся ко всему кристаллу, в котором

однородная поляризация может наблюдаться лишь вдоль одной оси кристалла. Так как при низких температурах в RMn_2O_5 наблюдается поляризация вдоль оси b , они выбрали из двух возможных пр. гр. Pm . Из работы [9] следовало, что при комнатной температуре в RMn_2O_5 должна существовать однородная электрическая поляризация вдоль оси b . Природу предсказываемой высокотемпературной поляризации авторы [9] не обсуждали. Отметим, что в работах [34,80] при исследовании диэлектрической проницаемости вдоль всех осей кристаллов RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Eu}$ и Gd) и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ при $T > T_C$ до температур выше комнатной характерных для сегнетоэлектрического перехода бездисперсионных максимумов диэлектрической проницаемости не наблюдалось.

Таким образом, была поставлена задача изучения электрической поляризации в RMn_2O_5 (Gd и Bi), а также в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ во всем диапазоне температур 5 К – 380 К, вдоль всех осей кристаллов.

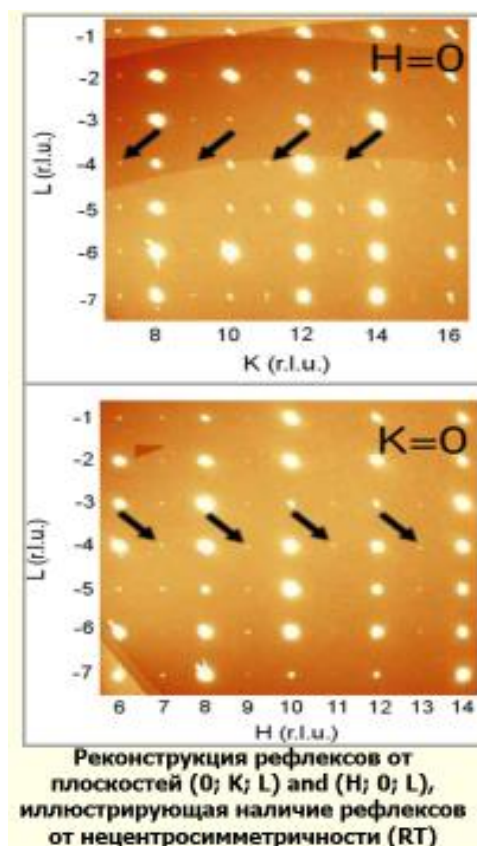


Рисунок 17. Реконструкция рефлексов от плоскостей (0; K; L) и (H; 0; L), иллюстрирующая наличие нецентросимметричных рефлексов для RMn_2O_5 .

Учитывая тот факт, что области фазового расслоения в RMn_2O_5 обладают локальной проводимостью (локальным зарядом), электрическая поляризация в них изучалась так называемым PUND (Positive-Up Negative-Down) импульсным методом измерения динамических петель электрической поляризации [81–83]. Этот метод позволяет отделить истинную внутреннюю поляризацию, обусловленную смещением ионов из centrosymmetric позиций, от паразитного вклада проводимости и локального заряда.

В диссертации решались следующие конкретные задачи:

1. Адаптировать PUND метод измерения петель гистерезиса электрической поляризации для случая динамических локальных областей фазового расслоения.

2. Изучение магнитных свойств RMn_2O_5 (Gd и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$.
3. Изучение особенностей сегнетоэлектрического низкотемпературного упорядоченного состояния RMn_2O_5 (Gd и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ методами пиротока и петель гистерезиса PUND методом, что позволило установить существование электрических поляризации двух типов и разделить их вклады. Это низкотемпературная однородная сегнетоэлектрическая поляризация обменно-стрикционной природы вдоль оси b и поляризация, индуцированная локальными областями фазового расслоения. Эта последняя поляризация существует в широком интервале температур от 5К до температур выше комнатной.
4. В качестве самостоятельной ставилась задача обнаружения локальных областей фазового расслоения и исследования их свойств в RMn_2O_5 (Gd и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ во всем диапазоне температур 5 К – 330 К, вдоль всех осей кристалла и влияния на эти свойства магнитных и электрических полей. Особое внимание уделялось корреляциям свойств фазового расслоения и наблюдаемой электрической поляризации.
5. Исследования диэлектрической проницаемости и проводимости RMn_2O_5 (Gd и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ во всем диапазоне температур 5 К – 330 К, вдоль всех осей кристалла и их корреляции с поляризацией.
6. Изучение ферромагнитных резонансов от слоев 1D сверхрешеток, представляющих собой низкотемпературные области фазового расслоения в RMn_2O_5 (Gd и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$.
7. Изучение структурных свойств RMn_2O_5 (Gd и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ при комнатной температуре высокочувствительным 3-х кристалльным методом рентгеновской дифракции с целью обнаружения расщеплений Брэгговских пиков основной матрицы кристаллов, обусловленных наличием локальных полярных областей фазового расслоения.

Вся совокупность полученных экспериментальных данных привела нас к выводу, что наблюдаемые петли гистерезиса и остаточная поляризация в RMn_2O_5 (Gd и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ при $T \geq T_C$ были обусловлены замороженным суперпараэлектрическим состоянием, обусловленным локальными полярными областями фазового расслоения в исходной центросимметричной матрице изучаемых мультиферроиков. Теоретически такое состояние и возможность существования в нем петель электрической поляризации рассматривались в работе [10]. Однако такое состояние не наблюдалось ранее экспериментально. Все условия возникновения замороженного суперпараэлектрического состояния, рассмотренные в работе [10], выполняются в RMn_2O_5 (Gd и Bi), $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$.

2. Объекты и методы исследований

2.1. Выращивание и аттестация монокристаллов

Монокристаллы RMn_2O_5 (R- Gd, Bi) и легированные ионами Ce^{4+} кристаллы $\text{R}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($x=0, 0.2, 0.25$) выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава [34,35]. Они представляли собой прямоугольные пирамиды толщиной 2-3 мм и площадью $3 \times 5 \text{ мм}^2$. Аттестация образцов по симметрии и составу производилась методами рентгеноструктурного фазового анализа и рентгеновского флюоресцентного анализа, соответственно. Фазовый анализ осуществлялся на кусочках образцов монокристаллов, растертых в порошок, с произвольной ориентацией осей отдельных кристаллитов. На дифрактометре Дрон 3 измерялась дифрактограмма с разверткой по углу, позволяющая зафиксировать все характерные для симметрии данного кристалла Брэгговские рефлексы. Это позволяет установить однофазность изучаемого образца и определить пространственную группу симметрии кристалла, используя существующую международную таблицу набора рефлексов для каждой симметрии [84]. Для контроля состава образцов (особенно легированных) рентгеновский флюоресцентный анализ позволял фиксировать для каждого атома (иона) кристалла характерную линию излучения, интенсивность которой в сравнении с табулированными интенсивностями для чистых таких веществ позволяет оценить относительную величину соответствующих ионов в исследуемом образце. По соотношению этих величин, относящихся ко всем ионам кристалла, можно определить его состав [85].

Все выращенные нами монокристаллы имели симметрию с пр. гр. $\text{P}6\text{mm}$ с параметрами решетки, соответствующими международным таблицам. Состав монокристаллов $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и концентрация примесей ионов Ce определялась

рентгеновским флюоресцентным методом по соотношениям интенсивностей резонансных линий атомов Gd и Ce. Ионы Ce могут иметь валентность Ce^{3+} и Ce^{4+} . Обычно в церий-содержащих соединениях реализуется переменная валентность $Ce^{3.75+}$. Ионный радиус Ce^{4+} естественно меньше чем у Ce^{3+} . Согласно [86] эти ионные радиусы при координационном числе $Z=8$ равны 1.11 Å и 1.29 Å, соответственно. Ионный радиус Gd^{3+} составляет 1.19 Å. Учитывая меньший размер иона Ce^{4+} и большего его соответствия с размером иона Gd^{3+} , мы полагаем, что в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ при легировании внедряются преимущественно ионы Ce^{4+} . Именно эти ионы приводят к появлению в матрице кристалла избыточных электронов и повышенные концентрации ионов Mn^{3+} по сравнению с ионами Mn^{4+} ($Gd^{3+} = Ce^{4+} + e$, $Mn^{4+} + e = Mn^{3+}$). Это, в свою очередь, увеличивает концентрацию областей фазового расслоения по сравнению с исходным кристаллом $GdMn_2O_5$. Пытаясь получить максимально возможную концентрацию внедренных ионов Ce^{4+} и областей фазового расслоения, мы закладывали в шихту при выращивании кристаллов $GdCeMn_2O_5$ одинаковое количество окислов Gd_2O_3 и Ce_2O_3 . При этом максимальное легирование Ce^{4+} в $GdCeMn_2O_5$ было 20 -25 %.

Для измерения диэлектрических свойств и электрической поляризации изготавливались плоские конденсаторы толщиной 0.3 – 0.6 mm и площадью 3 – 4 mm². 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 так называемым PUND методом [81–83]. Рассмотрим более подробно эти методы измерения.

2.2. Метод измерения диэлектрической проницаемости и проводимости

Одним из способов изучения поляризации в диэлектрических материалах является измерение отклика образца в виде плоского конденсатора на приложенное гармонически изменяющееся электрическое поле. Зависимость изменения поляризации от поля при фиксированной температуре можно представить в следующей форме [13,87,88]:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega), \quad (2.1)$$

где ε_0 диэлектрическая проницаемость вакуума, ω – круговая частота, а $\chi(\omega)$ – диэлектрическая восприимчивость, которая является комплексной величиной:

$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) - i\chi_2(\omega). \quad (2.2)$$

Диэлектрическая проницаемость ε также является комплексной величиной, которая определяется компонентами диэлектрической восприимчивости.

$$\varepsilon = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (2.3)$$

Здесь ε' – реальная часть диэлектрической проницаемости, а ε'' – мнимая ее часть, характеризующая потери.

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \chi_1(\omega), \quad (2.4)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \chi_2(\omega). \quad (2.5)$$

Отметим, что компоненты диэлектрических проницаемости и восприимчивости зависят также от температуры. Исследования температурных и частотных зависимостей этих величин для изучаемых нами мультиферроиков представляют самостоятельный интерес и важны для выяснения природы их полярных состояний.

Важной, интересующей нас величиной является проводимость изучаемых мультиферроиков. Последняя также зависит от частоты и температуры и в общем виде записывается в виде комплексной величины [89]

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) - i\sigma_2(\omega), \quad (2.6)$$

$$\sigma_1(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega), \quad (2.7)$$

$$\sigma_2(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'(\omega). \quad (2.8)$$

Здесь $\sigma_1(\omega)$ – действительная часть (активная проводимость), зависящая от температуры и частоты. Ее величина определяется диэлектрическими потерями $\varepsilon''(\omega, T)$. Мнимая часть проводимости $\sigma_2(\omega)$ определяется действительной частью диэлектрической проницаемости (емкостью конденсатора).

Так же представляет интерес величина локальной проводимости, которая может быть представлена в следующем виде:

$$\sigma_{loc} = (\sigma_{ac} - \sigma_{dc}) / \sigma_{dc}, \quad (2.9)$$

где σ_{ac} – высокочастотная проводимость, а σ_{dc} – проводимость на низких частотах (т.е. на таких частотах на которых не наблюдается частотной дисперсии). Данная величина дает информацию о соотношении проводимостей локальных областей, расположенных в исходной матрице, и самой матрицы. Согласно работе [89] проводимость локальных областей нарастает с частотой.

Для проведения диэлектрических измерений из исходных образцов нами были изготовлены конденсаторы толщиной от 0,5 мм до 0,8 мм и площадью от 6 мм² до 9 мм².

Для получения диэлектрической проницаемости и проводимости нами использовался измеритель импеданса Good Will LCR-819, позволяющий проводить измерения диэлектрических параметров в диапазоне частот от 0.1 Hz до 100 kHz. Этот прибор в параллельной схеме позволяет независимо измерять тангенс диэлектрических потерь $\tan \delta$ и емкость C. Тангенсом угла диэлектрических потерь называется отношение мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости:

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon', \quad (2.10)$$

эта величина не зависит от геометрических характеристик образца, но не отражает поведения мнимой и действительной части по отдельности. Емкость C

связана с действительной частью диэлектрической проницаемости ε' следующим образом:

$$\varepsilon' = \frac{hC}{\varepsilon_0 S} \left(\varepsilon' = \frac{4\pi hC}{1.11 \times S} \right) \quad (2.11)$$

где h – расстояние между обкладками конденсатора, S – площадь обкладки конденсатора, а ε_0 – диэлектрическая постоянная в вакууме ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м). Измеренные величины $\tan \delta$ и ε' , позволяют определить величину ε'' и проводимость σ_1 .

Особенности частотной дисперсии диэлектрической проницаемости и проводимости, измеряемые в различных кристаллографических направлениях и температурах, позволяют характеризовать диэлектрические и полярные свойства кристалла.

2.3. Измерения поляризации

Как отмечалось выше электрическая поляризация измерялась двумя различными способами: методом термостимулированного пиротока и PUND методом измерения петель гистерезиса. В первом случае поляризация измерялась электрометром Keithly 6514 во время нагрева образца с постоянной скоростью изменения температуры после предварительного охлаждения образца в поляризующем электрическом поле. Поляризация определялась путем интегрирования температурной зависимости пиротока. Во втором случае использовался адаптированный к измерениям поляризации локальных полярных областей с локальной проводимостью *PUND* метод.

2.3.1. Метод термостимулированных пиротоков

Метод основан на изменении спонтанной поляризации при изменении температуры образца. В соответствии с определением пироккоэффициент γ – это изменение спонтанной поляризации многодоменного образца при изменении температуры [13,88]:

$$\gamma = \frac{dP_S}{dT}, \quad (2.12)$$

где P_S – спонтанная поляризация кристалла, а T – температура. Исходя из этого, зависимость спонтанной поляризации от температуры можно получить, проинтегрировав зависимость пироккоэффициента от температуры:

$$P_C(T) = \int \gamma(T) dT \quad (2.13)$$

Пироотклик регистрируется от всего объема образца при измерении пироэффекта квазистатическим методом. Данный метод предполагает измерение тока, проходящего через резистор, подключенный к выводам кристалла, при непрерывном линейном изменении температуры. Величина тока может быть вычислена из следующего уравнения:

$$I = \frac{dQ}{dt} = S \frac{dP_C dT}{dT dt}, \quad (2.14)$$

где Q – свободный заряд, проходящий по внешней цепи и компенсирующий изменение поляризации, S – площадь поверхности кристалла, dT/dt – скорость изменения температуры. В итоге метод сводится к измерению величины заряда, возникающего на металлизированных поверхностях кристалла (рисунок 18).

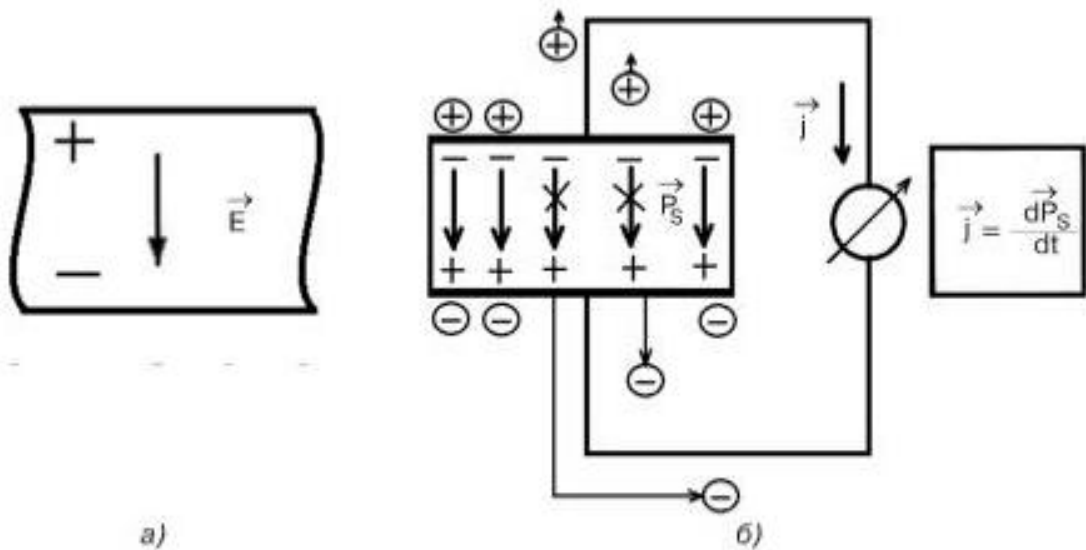


Рисунок 18. Схематический рисунок возникновения пироэлектрических зарядов; а) направление поля при поляризации; б) схема измерения.

Во время предварительного охлаждения образца прикладывалось электрическое поле.

Ток через среду, согласно уравнению Максвелла, имеет вид

$$J = \sigma E + dD/dt \quad (2.15)$$

Первый член – классический закон Ома, где σ -проводимость среды. Второй – ток смещения. D - вектор электрической индукции.

$$D = \varepsilon_0(E + P/\varepsilon_0). \quad (2.16)$$

В случае замкнутых электродов внешнего электрического поля нет $E=0$. Тогда $D=P$.

Рассмотрим ток смещения для типичного пироэлектрика, температурная зависимость поляризации которого показана на рисунок 19. При изменении температуры ток смещения или пироток для замкнутого образца определяется выражением:

$$J = \frac{\partial P(T, t)}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (2.17)$$

При условии, что поляризация стационарна, ток смещения будет пропорционален скорости изменения температуры и изменению поляризации с температурой:

$$J = vT \frac{dP}{dT}. \quad (2.18)$$

Проинтегрировав выражение (2.18) по температуре, считая скорость нагрева или охлаждения постоянной, можно оценить величину поляризации с точностью до константы

$$P = \frac{1}{vT} \int_{T_1}^{T_2} J(T) dT + C \quad (2.19)$$

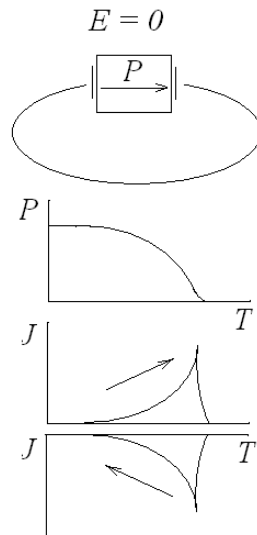


Рисунок 19. Температурный ход поляризации в пироэлектрике и пироток при нагревании и охлаждении.

Таким образом, в методе пиротока измеряется статическая поляризация, наведенная в образце после длительного приложения внешнего электрического поля при охлаждении образца от высокой температуры, при которой приложено поле, до низкой температуры, при которой поле выключается. Производится на 10

тип замыкания электродов конденсатора – образца для стекания поверхностных зарядов. С этой низкой температуры начинает измеряться температурная зависимость наведенной полей поляризации. Нарастание температуры должно быть линейным с постоянной скоростью.

2.3.2. Pund метод

Вторым методом измерения электрической поляризации был PUND [83] метод, приспособленный для работы с объектами обладающими достаточно большой проводимостью. Он основан на обычно применяемом для непроводящих сегнетоэлектриков методе Сойера-Тауера [88,90]. Этот метод опирается на такое свойство сегнетоэлектриков и родственных им материалов, как обратимая спонтанная поляризация во внешнем электрическом поле [13]. Петли гистерезиса представляют зависимость поляризации от внешнего электрического поля. По ним можно определить спонтанную и остаточную поляризацию. Принципиальная схема метода приведена на рисунок 20.

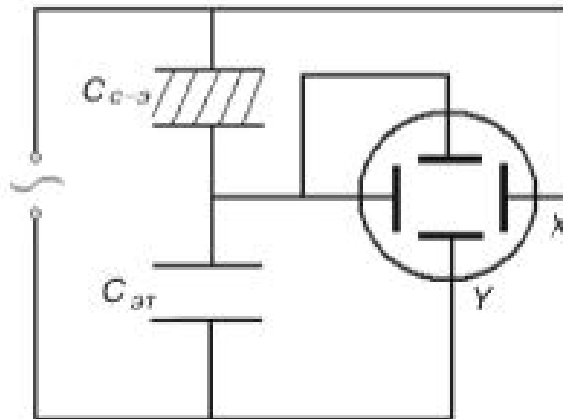


Рисунок 20. Принципиальная схема метода Сойера-Тауера.

Переменное напряжение с генератора подается на последовательно соединенные образец ($C_{с-э}$) и эталонный конденсатор ($C_{эт}$). Напряжение (U) подается с эталонного конденсатора $C_{эт}$ на вход Y . Это напряжение пропорционально заряду на эталонном конденсаторе.

$$q = C_{эт}U_э = C_{с-э}U_x, \quad (2.20)$$

где U_x – напряжение на образце. С другой стороны, заряд q на измерительном конденсаторе – образце равен:

$$q = \sigma S, \quad (2.21)$$

где σ – поверхностная плотность зарядов, а S – площадь поверхности образца. В случаях, когда вектор поляризации направлен перпендикулярно поверхности образца поляризацию можно выразить:

$$P = \frac{C_{эт}U_x}{S}. \quad (2.22)$$

Для материалов с проводимостью, таких как мультиферроики, изучаемые в данной работе, метод Соьера-Тауера продемонстрирует петлю гистерезиса искаженную сквозной проводимостью.

Динамический метод измерения поляризации (Positive Up Negative Down) PUND метод позволяет отделить вклад внутренней поляризации, обусловленной смещениями ионов в решетке от паразитного вклада в поляризацию проводимости. PUND метод предполагает подачу на образец последовательности из двух сначала положительных, а затем, с некоторым интервалом, двух отрицательных импульсов. Метод основан на том, что поляризация и сквозная проводимость имеют существенно разные времена отклика на приложенные импульсы. Время между первым и вторым импульсами (как отрицательными, так и положительными), выбираются таким образом, чтобы поляризация еще давала отклик, а проводимость уже отрелаксировала. Время между сериями положительных и отрицательных

импульсов выбирается таким образом, чтобы поляризация от предыдущей серии импульсов уже отрелаксировала. Для эксперимента использовался осциллограф KEYSIGHT DSO-X 2002A, генератор Agilent 34401A, усилитель TREK MODEL 2205.

К настоящему времени используется несколько вариантов PUND метода [81–83]. Все эти методы использовались для упорядоченных сегнетоэлектриков. Нами был адаптирован вариант PUND метода [83] для случая измерения петель гистерезиса и остаточной поляризации в мультиферроиках в замороженном суперпараэлектрическом состоянии, содержащем ограниченные полярные области с локальным сегнетоэлектрическим порядком. Детали метода приведены в [80,91,92] и будут описаны в конкретной главе изучения поляризации в таких мультиферроиках. На рисунок 21 приведена схема использованного нами PUND метода.

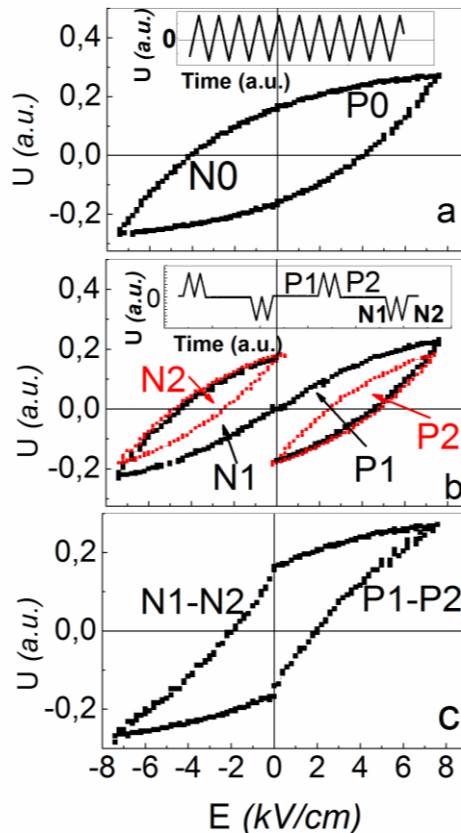


Рисунок 21. Схема, иллюстрирующая особенности используемого нами PUND метода.

При приложении последовательности импульсов P1-P2 и N1-N2 (вставка рисунок 21b) регистрируются независимые кривые (P1-P2 и N1-N2) эффективных поляризации P (рисунок 21b). В нашем случае серии P1-N1 импульсов воспроизводят P0-N0 кривые при непрерывной подаче треугольных импульсов на соответствующей частоте. Видно, что кривые P1-N1 (черные кривые рисунок 21b) являются необратимыми (они не замкнуты) благодаря инерционному вкладу истинной поляризации, но они содержат также и вклад от проводимости. Кривые же P2-N2 (красные кривые рисунок 21b) являются обратимыми (замкнутыми) благодаря преимущественному вкладу быстро релаксирующей проводимости. Вычитание из импульсов P1-N1 импульсов P2-N2 позволяет получить истинную P-E петлю электрической поляризации (рисунок 21c).

2.4. Магнитные измерения

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 выяснения 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 низкочастотной магнитной модуляцией. Измерения проводились в диапазоне частот 25-45 GHz, в магнитном поле $H \leq 2$ Т, создаваемом электромагнитом. Криостат с оптическими окнами помещался в квазиоптический СВЧ канал, который формировал распределение в виде плоской волны вблизи образца. Микроволновое магнитное поле h было ориентировано вверх, т.е. было перпендикулярно направлению волнового вектора k СВЧ излучения. Постоянное магнитное поле H были перпендикулярными как полю h , так и направлению k . Детектируемый сигнал ферромагнитного резонанса усиливался SR530 Lock-in усилителем [70].

2.5. Высокочувствительный 3-х кристалльный метод рентгеновских дифракционных исследований

Для установления структурного совершенства исследуемых монокристалльных образцов и возможных сверхструктурных образований проводился анализ соответствующих Брэгговских рефлексов на высокочувствительном трех-кристалльном рентгеновском дифрактометре. Дифракция Брэгга обусловлена сильным рассеянием на периодически чередующихся плоскостях кристаллической решетки при определенных углах падения и длинах волн рентгеновского излучения. Падающая волна последовательно отражается от каждого слоя периодической кристаллической решетки монокристалла. Все отраженные лучи когерентны и параллельны друг другу, что позволяет им интерферировать (рисунок 22). Если все отраженные лучи синфазны, то интерференция приводит к возникновению отраженного луча. Наиболее интенсивные пики рассеяния возникают, когда выполняется условие Брэгга-Вульфа

$$kG = G^2/2 \quad (2.23)$$

здесь k – волновой вектор, G – вектор обратной решетки [66,93–96]. Выполнение условия Брэгга-Вульфа означает, что рассеянная волна совпадает по фазе с падающей. Для дифракционной решетки с периодом d это условие можно переписать в виде: $2d\sin\theta = n\lambda$ (условие Брэгговского рассеяния). Здесь θ – угол скольжения – дополнительный угол к углу падения (см. рисунок 22), λ – длина волны рентгеновского излучения, n ($n=1,2,\dots$) – целое число, называемое порядком дифракции. Видно, что для определенных межплоскостного расстояния d в выбранном направлении решетки монокристалла и длины волны рентгеновского излучения λ , максимумы Брэгговского рассеяния различного порядка определяются значениями углов θ . В результате при вращении монокристаллов относительно угла

θ в различных зафиксированных ориентациях кристаллов можно установить все основные Брэгговские рефлексы, характерные для группы симметрии монокристалла.

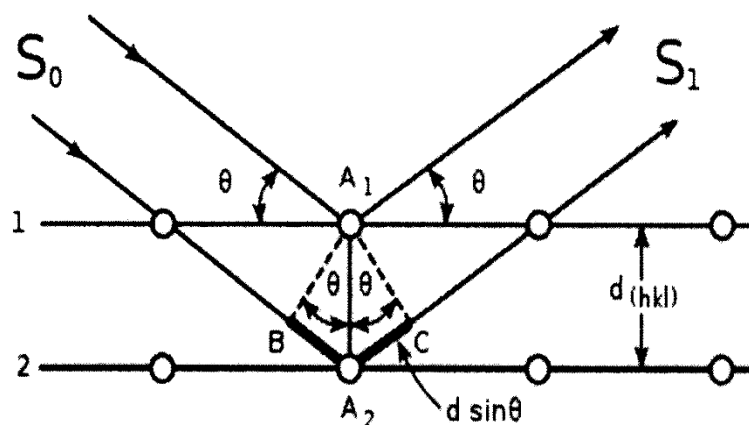


Рисунок 22. Условия Брэгговского отражения от слоев кристаллической решетки. S_0 – падающие рентгеновские лучи, S_1 – отраженные лучи.

Из условия Брэгга видно, что дифракционные Брэгговские пики более высокого порядка наблюдаются при больших углах θ и такие рефлексы имеют меньшие интенсивность и полуширину. На трех-кристальном дифрактометре (монокроматор, образец, анализатор) изучается угловое распределение интенсивностей Брэгговских рефлексов в режиме $(\theta-2\theta)$ (или $(\omega-2\omega)$) сканов с высоким разрешением $\approx 10''$ [66]. В качестве монокроматора и анализатора использовался кристалл германия с рефлексом $\text{CuK}_{\alpha 1}$, что позволило получить условия практически бездисперсионной геометрии съемки высокого разрешения. В используемом методе сначала с максимальной большой точностью выставляется необходимый Брэгговский пик высокого порядка, а затем измеряется полуширина кривой качания (θ – скан) в поперечном направлении и определяется параметр d из угла θ_B выбранного для анализа Брэгговского пика. 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 параметр d для каждой фазы.

В том случае, когда возникают 2D сверхструктуры в изучаемых легированных кристаллах, то наряду с расщеплением Брэгговских пиков по параметру d , появляются также осцилляционные периодические биения пиков (с периодом $\Delta\theta$), не зависящие от параметра d . Это дает возможность определить толщины слоев t в 2D сверхструктуре.

$$t = \frac{\lambda}{\Delta\theta \cdot 2 \cdot \cos \theta \cdot B} \quad (2.24)$$

3. Магнитные свойства RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}$ и Bi) и $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$

3.1. Намагниченность и магнитные фазовые переходы в RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}$ и Bi), а также $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$

Для RMn_2O_5 с различными R ионами обычно характерна сложная магнитная структура с волновым вектором $q = (1/2 + \delta_x, 0, 1/4 + \delta_z)$ и с большим числом магнитных фазовых переходов при температурах ниже температуры магнитного упорядочения $T \leq T_N \approx 35\text{-}45$ К. При этих фазовых переходах скачкообразным образом изменяются параметры несоизмеримости δ_x и δ_z [41]. 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 RMn_2O_5 как правило наблюдается в промежуточной соизмеримой фазе. Магнитные структуры изучаемых в диссертации GdMn_2O_5 и BiMn_2O_5 отличаются от обычно наблюдаемых в RMn_2O_5 .

В GdMn_2O_5 соизмеримая однородная коллинеарная антиферромагнитная структура с волновым вектором $q = (1/2, 0, 0)$ наблюдается в температурном интервале 0 - 30 К ($T_N = 35\text{К}$). В температурном интервале $35\text{ К} \geq T > 30\text{ К}$ в GdMn_2O_5 появляется несоизмеримая фаза, как и в иных RMn_2O_5 . Столь необычная для RMn_2O_5 магнитная структура GdMn_2O_5 была установлена при исследовании магнитной динамики в работе [50]. Было обнаружено, что наблюдаемый спектр антиферромагнитного резонанса Mn-подсистемы GdMn_2O_5 вдоль оси a характерен для однородной одноосной антиферромагнитной структуры с волновым вектором $q = (1/2, 0, 0)$ в интервале температур 5 – 30 К. Рисунок 23 демонстрирует такой спектр антиферромагнитного резонанса (спектр I). Действительно, как известно для одноосного антиферромагнетика без слабого ферромагнетизма, при ориентации

внешнего магнитного поля вдоль оси анизотропии зависимость частот ветвей спектра антиферромагнитного резонанса от магнитного поля имеет вид

$$\omega_{12} = (H_E \cdot H_A)^{1/2} \pm \gamma H_0, \quad (3.1)$$

здесь H_E – обменное поле, H_A – поле анизотропии, H_0 – внешнее магнитное поле, γ – гиромагнитное отношение. При этом температурная зависимость щели резонанса (величина ω_{12} при $H_0=0$) имеет вид, характерный для параметра порядка (вставка рисунок 23) [97,98]. Спектр II (рисунок 23) характеризует парамагнитный резонанс подсистемы ионов Gd во внутреннем поле Gd-Mn обмена.

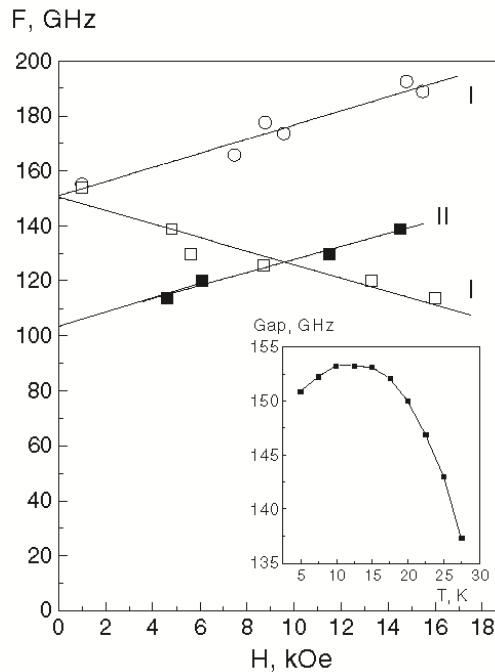


Рисунок 23. Спектр частот антиферромагнитного резонанса Mn-подсистемы $GdMn_2O_5$ вдоль оси а при температуре $T=5$ К (линии спектра I) и “парамагнитного” резонанса Gd-подсистемы, подмагниченной Gd-Mn обменом. На вставке температурная зависимость щели антиферромагнитного резонанса (значения частоты антиферромагнитного резонанса во внешнем магнитном поле $H=0$).

Такая же магнитная структура наблюдалась при исследовании резонансного синхротронного рентгеновского рассеяния в работе [74]. В $GdMn_2O_5$

сегнетоэлектрическое упорядочение возникает в интервале температур существования однородного антиферромагнитного состояния с волновым вектором $q = (1/2, 0, 0)$. Как показано в работах [74,99], поляризация в GdMn_2O_5 на порядок превышает обычно наблюдаемую в RMn_2O_5 с другими R ионами. Авторы связывали это усиление поляризации с однородным Gd-Mn обменом.

В BiMn_2O_5 при всех температурах $T \leq T_N \approx 40$ К наблюдается соизмеримая неколлинеарная антиферромагнитная структура с волновым вектором $q = (1/2, 0, 1/2)$ [41,100].

В диссертации были проведены измерения намагниченности на монокристаллах GdMn_2O_5 , BiMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, на которых проводились все остальные исследования. Рисунок 24 показывает температурные зависимости намагниченности GdMn_2O_5 в магнитном поле $H = 5$ кОе, ориентированном вдоль различных осей кристалла. Обращает на себя внимание, что намагниченность GdMn_2O_5 много больше, чем во многих RMn_2O_5 , что естественно отнести за счет вклада ионов Gd^{3+} , имеющих спин $S=7/2$ и ориентированных антиферромагнитными ионами Mn. На фоне большого вклада в намагниченность ионов Gd аномалия, обусловленная антиферромагнитным переходом ионов Mn вблизи $T_N=30$ К, едва намечена (рисунок 24 левая вставка). Для ионов Gd^{3+} наблюдается максимум намагниченности вблизи 13 К, свидетельствующий о собственном упорядочении этих ионов. На правой вставке (рисунок 24) приведены температурные зависимости обратной намагниченности GdMn_2O_5 , позволившие определить температуры Кюри-Вейсса вдоль различных осей. Оказалось, что эти температуры практически не отличаются от T_N . Это означает, что магнитное состояние GdMn_2O_5 не фрустрировано и антиферромагнитный переход четкий.

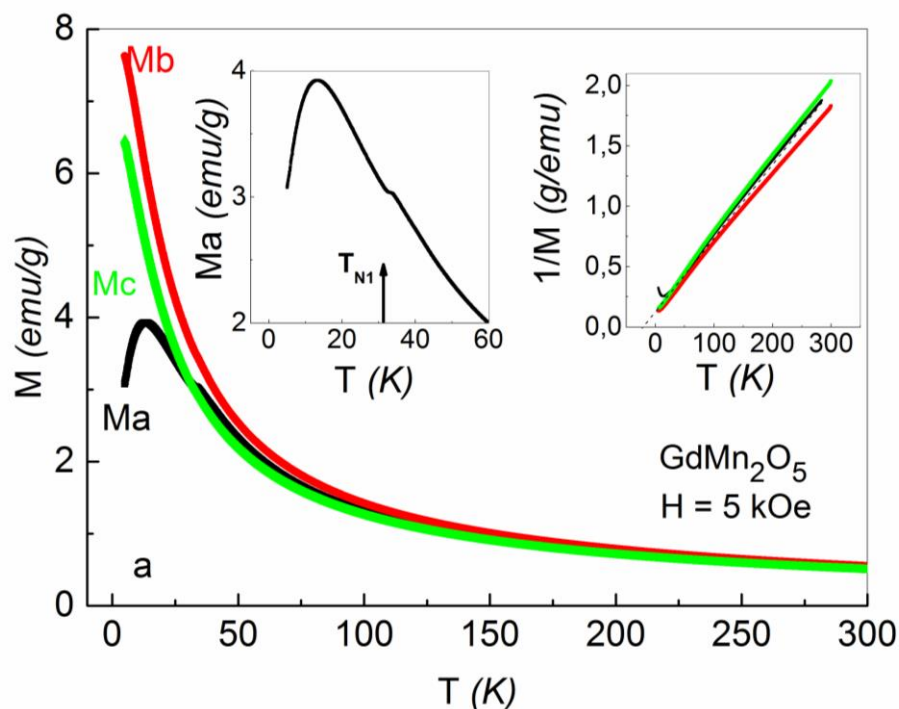


Рисунок 24. Температурная зависимость намагниченности $GdMn_2O_5$ вдоль осей a, b и c в магнитном поле 5 kOe. На верхней левой вставке то же самое вдоль оси a в более крупном масштабе. На правой вставке – температурная зависимость для обратной намагниченности вдоль всех трех осей, в $H = 5 \text{ kOe}$.

В дальнейшем нас будут интересовать также кристаллы $Gd_{0.8}Ce_{0.8}Mn_2O_5$, которые содержат большую концентрацию областей фазового расслоения по сравнению с $GdMn_2O_5$. Мы будем сравнивать между собой те свойства $GdMn_2O_5$ и $Gd_{0.8}Ce_{0.8}Mn_2O_5$, которые определяются фазовым расслоением. На рисунок 25 приведены температурные зависимости намагниченности $Gd_{0.8}Ce_{0.8}Mn_2O_5$ вдоль различных осей кристалла, измеренные в тех же условиях, что и для чистого кристалла.

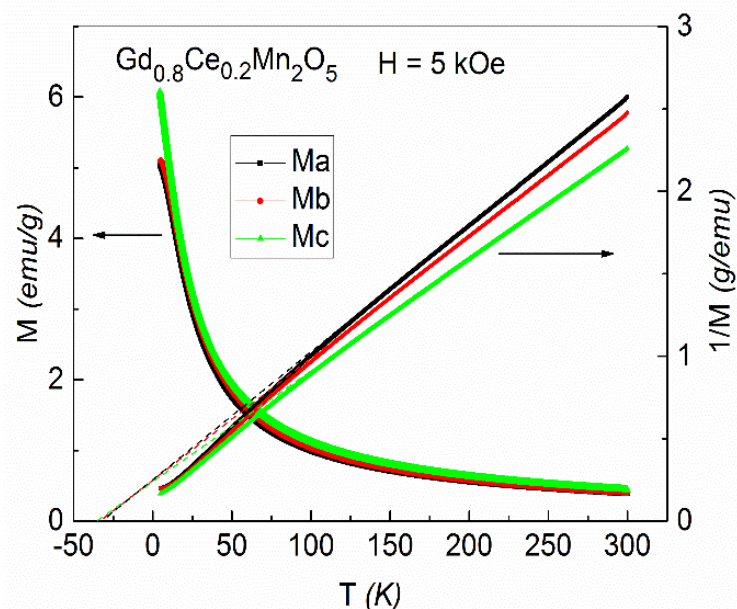


Рисунок 25. Зависимость от температуры намагниченности $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль различных осей кристалла в поле $H=5kOe$ (левая ось) и обратной намагниченности (правая ось).

Из сравнения рисунок 24 и рисунок 25 видно, что намагниченность легированного кристалла несколько ниже, но она, по-прежнему, определяется сильно магнитными ионами Gd. Разбавление ионов Gd^{3+} ионами Ce^{4+} приводит к исчезновению упорядочения в Gd – подсистеме вблизи 13 К. При этом антиферромагнитный переход вблизи 30 К практически не виден на фоне намагниченности ионов Gd, как это наблюдалось и в исходном кристалле. Антиферромагнитная температура Кюри-Вейсса, как и в $GdMn_2O_5$, практически совпадает с T_N исходного кристалла, т.е. магнитное состояние легированного кристалла также не является фрустрированным.

Совершенно другое магнитное состояние наблюдается в $BiMn_2O_5$ (рисунок 26). Величины магнитных моментов в магнитном поле $5kOe$, относящиеся только к подсистеме ионов Mn, в сорок раз меньше. Антиферромагнитной аномалии вдоль оси с практически не видно, в то время как вдоль оси а она проявляется четко.

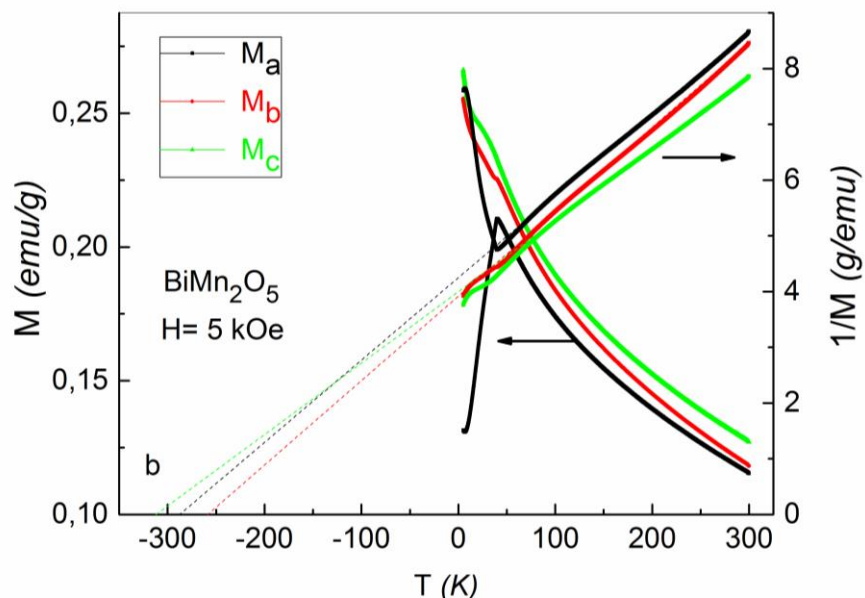


Рисунок 26. Температурная зависимость намагниченности BiMn_2O_5 (левая ось) и обратной намагниченности (правая ось) вдоль осей a, b и c в магнитном поле 5 кОе.

В отличие от GdMn_2O_5 , но подобно RMn_2O_5 с другими R ионами, температура Кюри-Вейсса для BiMn_2O_5 в 6-7 раз превосходит температуру $T_N \approx 40$ К. Это означает, что магнитное состояние BiMn_2O_5 является сильно фрустрированным, и области ближнего магнитного порядка должны существовать до температур, значительно превышающих T_N .

Как отмечалось выше особенности структурных свойств BiMn_2O_5 в семействе RMn_2O_5 вызываются присутствием у ионов Bi^{3+} уединенных пар $6s^2$ электронов. Изменения структурных свойств инициируют и изменения их магнитных свойств. Исследования нейтронной порошковой дифракции высокого разрешения показали, что BiMn_2O_5 , по-прежнему, характеризуется орторомбической пр. гр. Pbam . Однако, Mn^{4+} -O6 октаэдры, Mn^{3+} -O5 пирамиды и локальное окружение Bi^{3+} - O5 значительно деформированы по сравнению с другими RMn_2O_5 [41,80,92,100]. В результате расстояния Mn-O и магнитные обменные связи также изменяются. По-видимому, именно это обстоятельство приводит к сильной фрустрированности магнитного состояния ионов Mn в BiMn_2O_5 .

3.2. Проявление фазового расслоения при низких температурах в виде набора ферромагнитных резонансов от 1D сверхрешеток в RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}$ и Bi), а также $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$

Как отмечалось в Главе 1 области фазового расслоения в RMn_2O_5 с различными R ионами, при температурах $T \leq 30\text{-}40$ К, представляют собой 1D сверхрешетки, состоящие из ферромагнитных слоев диэлектрической исходной матрицы и проводящих слоев, содержащих различное соотношение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [68–70]. От изолированных слоев сверхрешеток наблюдался набор ферромагнитных резонансов (ФМР) на частотах 25–40 GHz (см. рисунок 15). Наиболее подробно были изучены наборы ФМР в паре мультиферроиков EuMn_2O_5 и $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ [68,69]. Для интересующей нас пары мультиферроиков GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ исследование магнитной динамики было проведено в нашей работе [70]. Подробное исследование низкочастотной магнитной динамики в BiMn_2O_5 затруднено слабой интенсивностью и размытием сигналов ФМР сильно деформирующим влиянием ионов Bi^{3+} (см. рисунок 15).

На рисунок 27 представлены наборы ферромагнитных резонансов от отдельных слоев 1D сверхрешеток в GdMn_2O_5 . Представлены развертки наборов ФМР от магнитного поля, ориентированного вдоль оси с, на фиксированной частоте 32.02 GHz для ряда температур. Отметим, что в силу отсутствия анизотропии магнитного момента у ионов Gd^{3+} , ФМР также изотропны и всегда ориентированы по внешнему магнитному полю, как это наблюдалось и в EuMn_2O_5 с немагнитным в основном состоянии ионом Eu^{3+} [68]. С нарастанием температуры $T > 5$ К интенсивность сигналов довольно резко падает и сигналы ФМР становятся неразличимыми при $T \approx 35$ К (рисунок 27). Рисунок 28 демонстрирует аналогичный набор резонансов от слоев 1D сверхрешеток в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ при $T = 5$ К, на частоте 33.16 GHz, вдоль оси с кристалла. На рисунок 29 представлены

температурные зависимости интенсивностей отдельных линий резонансов в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. Свойства набора резонансов в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ подобны, но их интенсивности в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ значительно больше и исчезают они при несколько более высокой температуре. Этот факт свидетельствует о том, что свойства 1D сверхрешеток в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ подобны, но их концентрация в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ значительно больше. Сам факт существования таких сверхрешеток с набором ФМР от их слоев, свидетельствует о том, что при температурах $T \leq 35\text{-}40$ К существуют области фазового расслоения, магнитные при этих температурах.

Подробно свойства 1D сверхрешеток и теоретическое описание набора ФМР в сверхрешетках приведены в нашей работе [70]. Мы не будем на этом более подробно останавливаться, т.к. для изучения электрической поляризации в этих кристаллах важен лишь сам факт подтверждения существования областей фазового расслоения и при низких температурах. Отметим при этом, что частоты антиферромагнитных резонансов основной матрицы кристаллов расположены при значительно более высоких частотах (см. рисунок 23 для GdMn_2O_5).

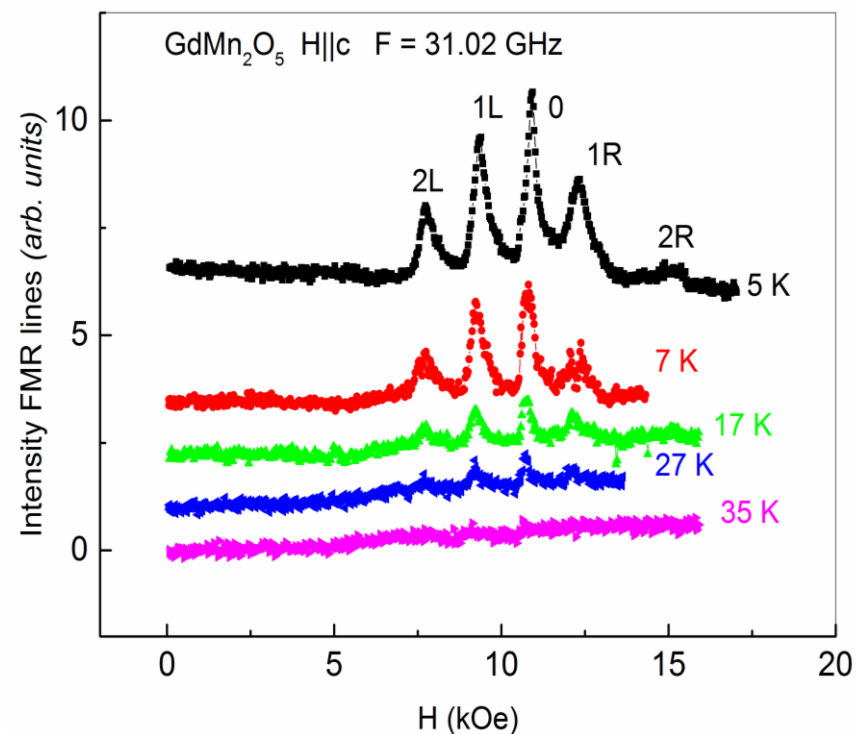


Рисунок 27. Температурная зависимость 1D сверхрешеток с наборами ферромагнитных резонансов от ее слоев в GdMn_2O_5 . Магнитное поле ориентировано вдоль оси c . Частота 31.02 GHz.

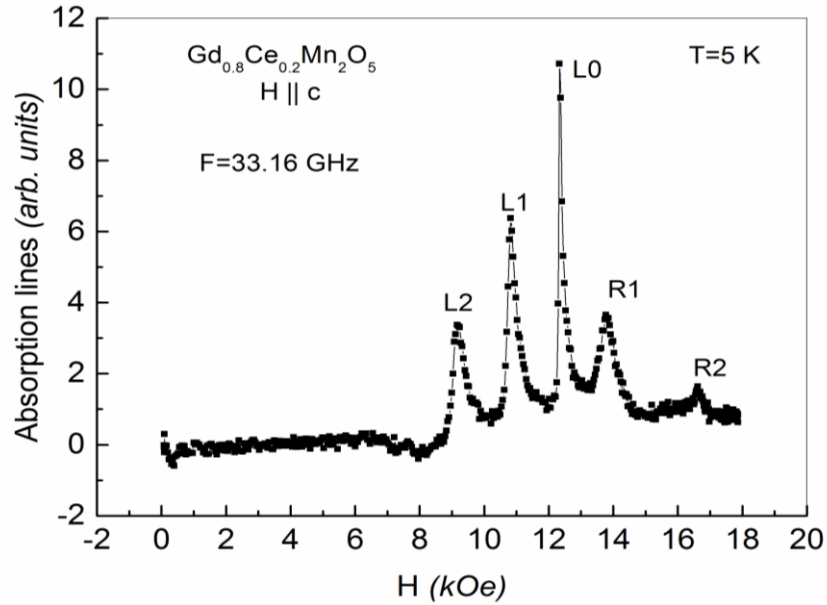


Рисунок 28. Набор ферромагнитных резонансов 1D сверхрешеток $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$. Магнитное поле ориентировано вдоль оси c . Частота 33.16 GHz.

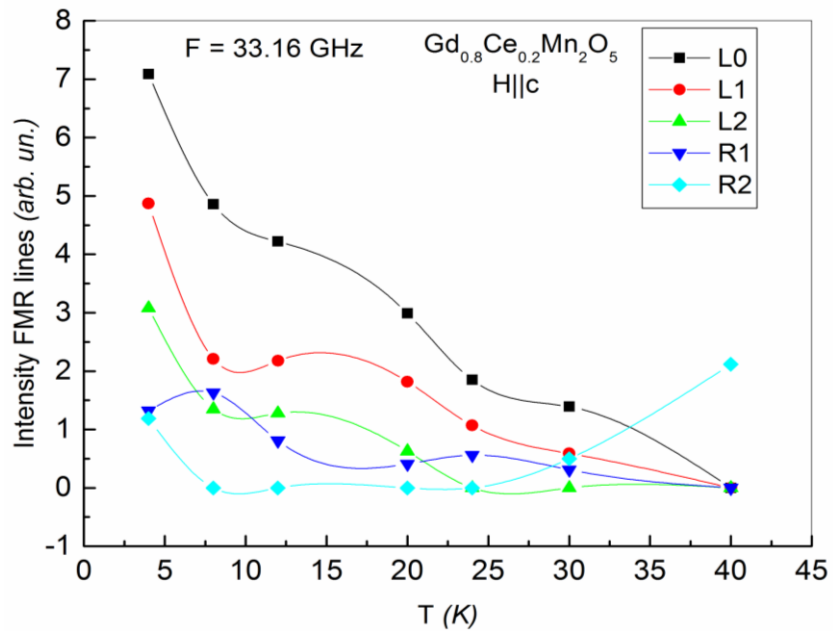


Рисунок 29. Температурная зависимость интенсивностей ферромагнитных резонансов 1D сверхрешеток в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$. Магнитное поле ориентировано вдоль оси c . Частота 33.16 GHz.

4. Сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}$ и Bi) и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$

4.1. Сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства мультиферроиков GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$

4.1.1. Низкотемпературная диэлектрическая проницаемость и проводимость мультиферроиков GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$

Сравним данные полученные по результатам исследования диэлектрических свойств GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (GMO и GCMO, соответственно). Рассмотрим зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ_1 от температуры на различных частотах. Рисунок 30а и рисунок 30б представляют температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для обоих кристаллов в интервале температур $5\text{K} < T < 150\text{K}$ вдоль оси b . Вблизи температуры $T = T_c \approx 30\text{K}$ видны хорошо выраженные бездисперсионные аномалии ϵ' в виде максимумов для обоих кристаллов, характерные для фазовых переходов в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние. Максимумы в GdMn_2O_5 более узкие и имеют большую интенсивность, чем в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, что подразумевает большую однородность полярного порядка в GdMn_2O_5 . Мы полагаем, что полярный порядок в обоих объектах при $T < T_c$ относится к исходной матрице кристалла. Источником неоднородности, расширяющим максимум ϵ' скорее всего являются области фазового расслоения, расположенные в исходной матрице кристаллов, концентрация которых в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ благодаря легированию ионами Ce^{4+} значительно больше чем в GdMn_2O_5 . При температурах $T > 125\text{K}$ наблюдается рост ϵ' в обоих кристаллах.

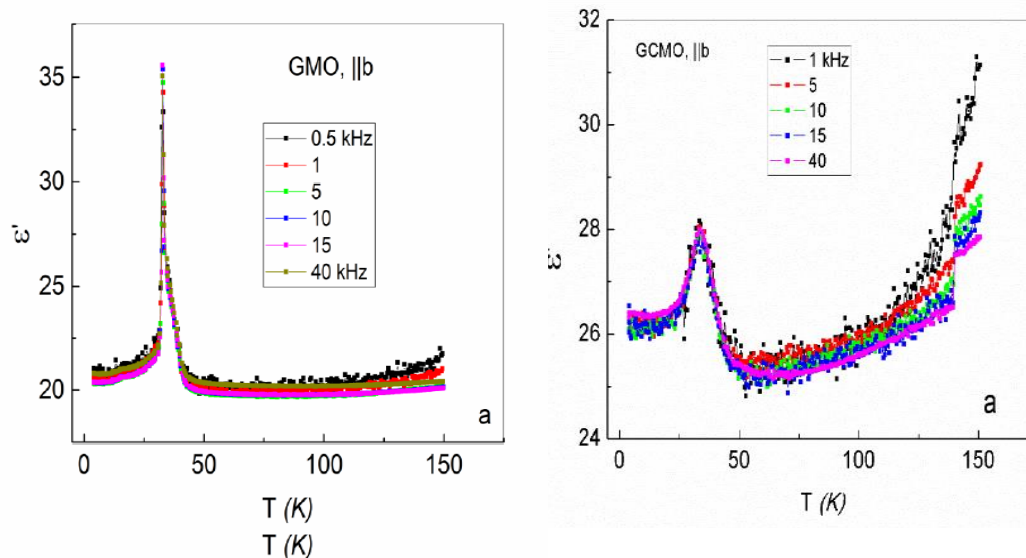


Рисунок 30. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры вдоль оси b на различных частотах для GdMn_2O_5 (a) и $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$ (b).

Рисунок 31a и рисунок 31b представляют температурные зависимости проводимости σ_1 вдоль оси b в интервале температур 5-150 К для ряда частот в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, соответственно. Вблизи 30 К в GdMn_2O_5 наблюдаются интенсивные узкие максимумы σ_1 вблизи T_C , обусловленные максимумами ϵ'' при сегнетоэлектрическом переходе. Отметим, что фоновые значения σ_1 при низких температурах на различных частотах отличаются: чем выше частота, тем больше проводимость, что характерно для локальной проводимости. Это также свидетельствует о наличии локальных областей фазового расслоения в матрице исходного кристалла GdMn_2O_5 . В $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ максимумы проводимости вблизи T_C размыты и едва намечены. При $T > 125$ К проводимость σ_1 существенно нарастает.

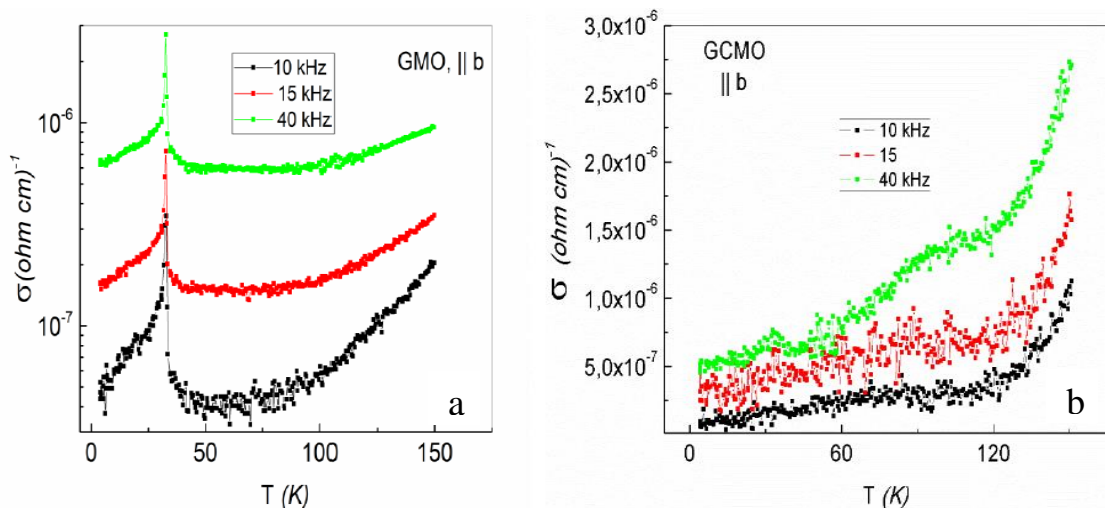


Рисунок 31. Зависимости проводимости σ_1 от температуры вдоль оси b на различных частотах для GdMn_2O_5 (a) и $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$ (b).

Обращает на себя внимание близость величин диэлектрических параметров кристаллов GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ вдоль оси b . Различия наблюдаются лишь в более сильном размытии аномалий вблизи T_C в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ по сравнению с GdMn_2O_5 [80].

4.1.2. Диэлектрическая проницаемость и проводимость мультиферроиков GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ в широком диапазоне температур

На рисунок 32a и рисунок 32b представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости в интервале температур 5 – 330 К для ряда частот вдоль оси c для GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, соответственно. Отметим, что проводимости вдоль осей a и c в GdMn_2O_5 оказались практически подобными. Из сравнения рисунок 32a и рисунок 32b видно, что величины ϵ' и σ в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ существенно превышают такие величины в GdMn_2O_5 . При температурах ниже 125 К в обоих кристаллах величина ϵ' практически не зависит

от температуры. При $T > 125\text{K}$ диэлектрические проницаемости ϵ' в обоих кристаллах нарастают, но по-разному. В $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ наблюдаются гигантские скачки ϵ' , зависящие от частоты, в то время как в GdMn_2O_5 эти скачки малой величины слабо обозначены. Из рисунок 32а видно, что при температурах выше 125К в GdMn_2O_5 наблюдаются скачки проводимости, зависящие от частоты. При этом, чем выше частота, тем выше проводимость, что свойственно локальной проводимости изолированных областей внутри матрицы кристалла, имеющих энергетические барьеры на их границах [89].

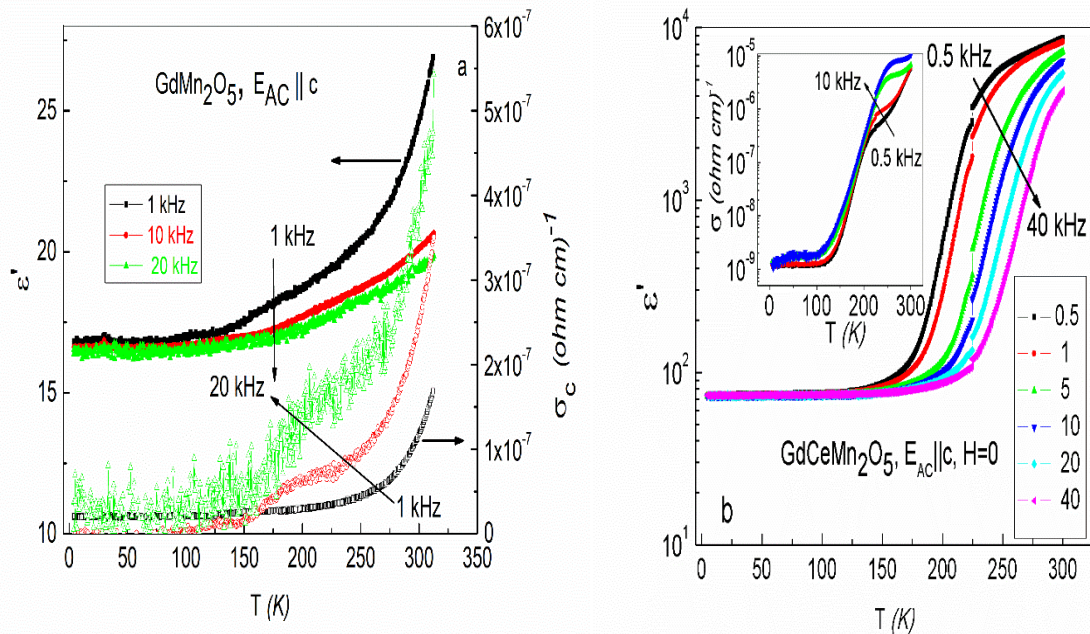


Рисунок 32. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ_1 вдоль оси c на различных частотах для GdMn_2O_5 (a) и $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$ (b).

Обращает на себя внимание, что в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ вдоль оси c при температурах ниже 125 К также имеется частотная дисперсия проводимости, характерная для локальных полярных областей (рисунок 32b вставка). На рисунок 33 эта зависимость представлена в более крупном масштабе. Как видно из рисунок 32b и рисунок 33, дисперсия проводимости наблюдается от самых низких

температур, а при температурах $T > 100 \text{ K}$ начинается существенный рост проводимости и уменьшение ее частотной дисперсии. При $T > 150 \text{ K}$ локальная проводимость начинает превращаться в сквозную проводимость. Дисперсия проводимости, характерная для локальных полярных областей вновь появляется при $T > 220 \text{ K}$ (рисунок 32b вставка). Следует отметить значительно большие величины проводимости в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ по сравнению с GdMn_2O_5 .

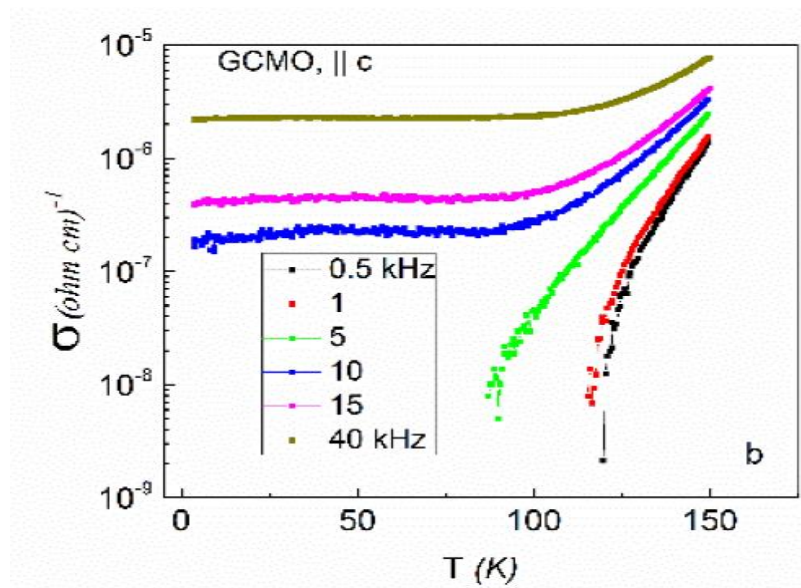


Рисунок 33. Зависимости проводимости σ в интервале температур 5-150 К на различных частотах вдоль оси c для $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$.

Представляет интерес проанализировать температурно-частотные зависимости относительных локальных проводимостей σ_{loc} ($\sigma_{loc} = (\sigma_{ac} - \sigma_{dc}) / \sigma_{dc}$), характеризующих интервалы температур, при которых локальная проводимость превышает сквозную. Фактически именно при этих температурах существуют локальные области с носителями заряда под барьерами этих областей. На основном рисунок 34 представлены температурно-частотные зависимости относительных локальных проводимостей σ_{loc} для различных осей кристалла GdMn_2O_5 . Видно, что вдоль оси b при температуре около 100 K локальная проводимость σ_{loc} , существующая от самых низких температур, начинает резко

уменьшаться вплоть до 140 - 150К. Тогда как вдоль осей a и c при этих температурах локальная проводимость только начинает проявляться и слабо изменяется по величине вплоть до комнатных температур.

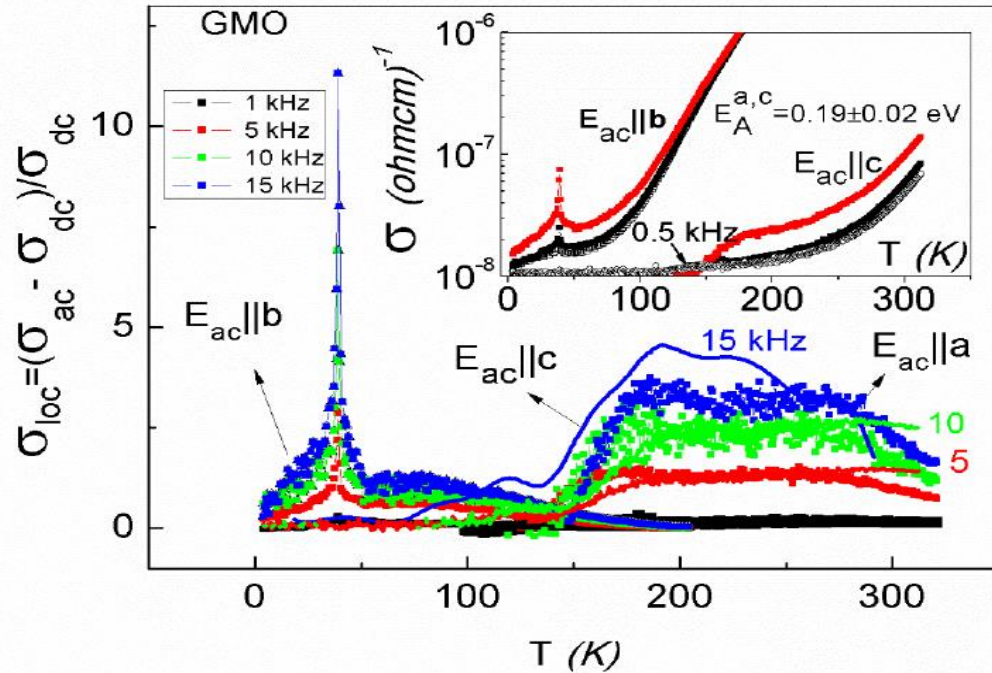


Рисунок 34. Локальные проводимости σ_{loc} на различных частотах для различных осей кристалла $GdMn_2O_5$ в зависимости от температуры, на вставке представлены проводимости σ на различных частотах для осей b , a и c (a и c объединены) кристалла $GdMn_2O_5$ в зависимости от температуры

Таким образом, локальная проводимость (и, следовательно, локальные области с барьерами на их границах) существуют в $GdMn_2O_5$ вдоль осей a и c до температур, выше комнатной. Вдоль оси b такие области существуют лишь при температурах ниже 140 К.

На рисунок 35 представлены температурно-частотные зависимости локальной проводимости $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси c . Видно, что вблизи 200 К низкотемпературная локальная проводимость исчезает с тем, чтобы при $T > 220$ К

появилась значительно большая по величине локальная проводимость, существующая до температуры выше комнатной.

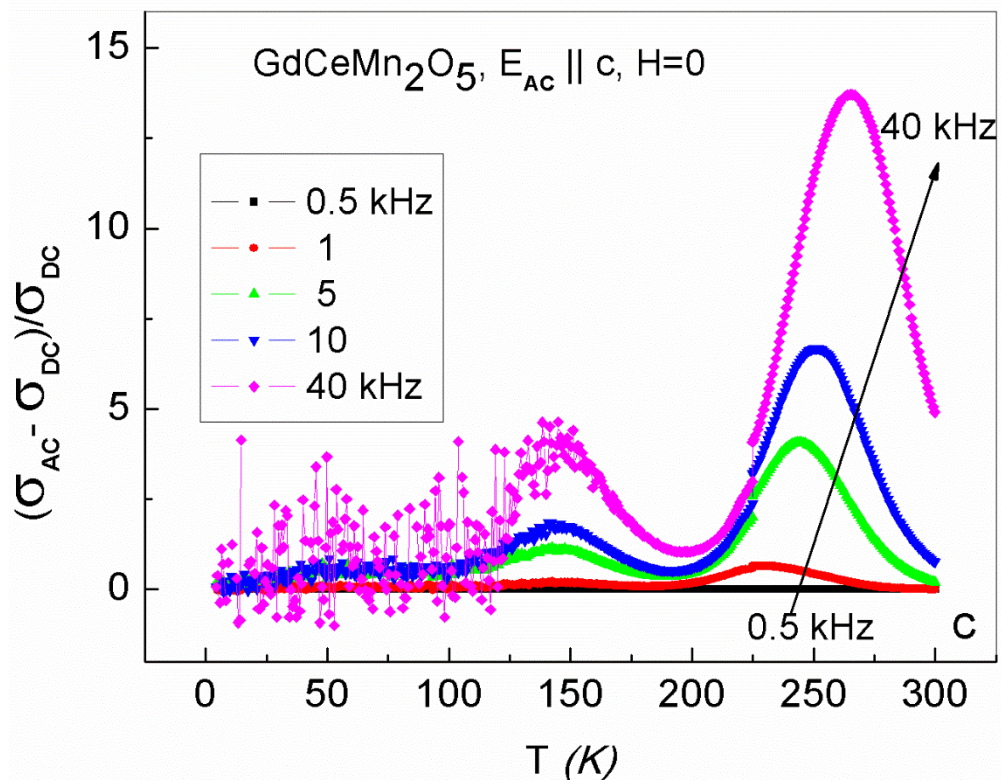


Рисунок 35. Локальные проводимости σ_{loc} на различных частотах для $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси c в зависимости от температуры.

Как отмечалось выше, мы относим локальные области с барьерами на их границах, расположенных в матрице кристаллов, к областям фазового расслоения, индуцированным конечной вероятностью туннелирования e_g электронов между соседними парами ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ (двойным обменом [51,52]). Из сдвигов температур скачков проводимости $GdMn_2O_5$ вдоль оси c при различных частотах (рисунок 32а и рисунок 34 вставка), описывающихся законом Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(E_A/kT^*)$, получена величина активационного барьера ($E_A \approx 0.2$ eV) на границах этих областей. Мы полагаем, что скачки проводимости при температурах T^* , зависящих от частоты f , наблюдаются при выполнении условия $\omega\tau=1$, где ω – круговая частота $2\pi f$, τ – время жизни локальной области. В $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль

оси с активационный барьер удобно вычислить по сдвигам температур скачков величин диэлектрической проницаемости при различных частотах (рисунок 32b). Для них также выполняется закон Аррениуса. Величина активационного барьера при этом оказалась значительно больше ($E_A \approx 0.37$ eV). Мы полагаем, что это обусловлено большей концентрацией локальных областей фазового расслоения в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$. Корреляции между областями фазового расслоения приводят к формированию 2D сверхструктур с повышенными барьерами на их границах, что будет рассмотрено ниже.

Значительный рост величин ϵ' и σ_1 в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ по сравнению с $GdMn_2O_5$ обусловлен увеличением концентрации e_g электронов в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ благодаря легированию ионами Ce^{4+} ($Gd^{3+} = Ce^{4+} + e_g$) и преобладанием числа Ян-Теллеровских ионов Mn^{3+} по сравнению с ионами Mn^{4+} . В то время как в $GdMn_2O_5$ номинально имеется зарядовое упорядочение при равном количестве ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} . Процесс фазового расслоения имеется и в $GdMn_2O_5$, нарушающий соотношение ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} и появление e_g электронов, но в значительно меньшей степени.

Приведенные нами диэлектрические свойства $GdMn_2O_5$ и $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ в широком интервале температур выше $T_C \approx 30$ К, вплоть до комнатной температуры, не обнаружили бездисперсионных аномалий ϵ' ни в одном из направлений кристаллов, что говорит об отсутствии в них высокотемпературных сегнетоэлектрических фазовых переходов [80].

4.1.3. Поляризация мультиферроиков $GdMn_2O_5$ и $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$, измеренная методом пиротока

На рисунок 36а и рисунок 36б представлены температурные зависимости пиротока I_{pyro} и поляризации P_b в $GdMn_2O_5$ вдоль оси b, соответственно. Они были измерены как в первородном кристалле без предварительной поляризации в

электрическом поле, так и после длительного (40-45 минут) приложения поля $E = \pm 3$ кВ/см при охлаждении от 300 К до 5 К. На рисунок 36а наблюдается интенсивный узкий пик I_{pyro} около $T_c = 30$ К, амплитуда которого уменьшается после приложения электрического поля. Это говорит об обменно-стрикционном механизме поляризации в $GdMn_2O_5$ вдоль оси b , вызванном зарядовым упорядочением пар ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ вдоль этой оси. Напомним, что вдоль этой оси чередуются пары таких ионов с ферромагнитной и антиферромагнитной ориентацией спинов. Существенное различие в величине таких взаимодействий как двойной обмен, возникающий между ферромагнитно ориентированными парами, и слабый косвенный, между антиферромагнитно ориентированными парами, приводит к магнестрикции, что нарушает centrosymmetrichность матрицы кристалла вдоль оси b вплоть до температуры магнитного упорядочения, близкой к $T_c = 30$ К. В результате сегнетоэлектрическое упорядочение возникает в сильном внутреннем неоднородном электрическом поле (типа *staggered field*), а приложение внешнего однородного поля E приводит к уменьшению внутреннего поля и величины поляризации P_b (рисунок 36б). Из рисунок 36а и рисунок 36б видно, что приложение внешнего поля E по направлению внутреннего поля и против него вызывают асимметрию в I_{pyro} и P_b . Вставка на 36а показывает пироток вдоль оси b в интервале температур 50 -150 К в большем масштабе. Около 100 К наблюдаются широкие максимумы I_{pyro} , которые возникают только в случае предварительной поляризации образца в приложенном поле E . Это говорит о возникновении дополнительной (значительно более слабой) поляризации иной природы, которая также направлена вдоль оси b и существует в диапазоне температур 5–135 К. Мы предполагаем, что эта поляризация возникает благодаря полярным областям фазового расслоения. Сравнение рисунок 36б для поляризации P_b и рисунок 34 для локальной проводимости σ_{loc} вдоль оси b показывает, что имеется корреляция между температурными зависимостями локальной проводимости и

высокотемпературной поляризации GdMn_2O_5 вдоль оси b . Это свидетельствует о том, что эта поляризация, индуцируется локальными областями фазового расслоения.

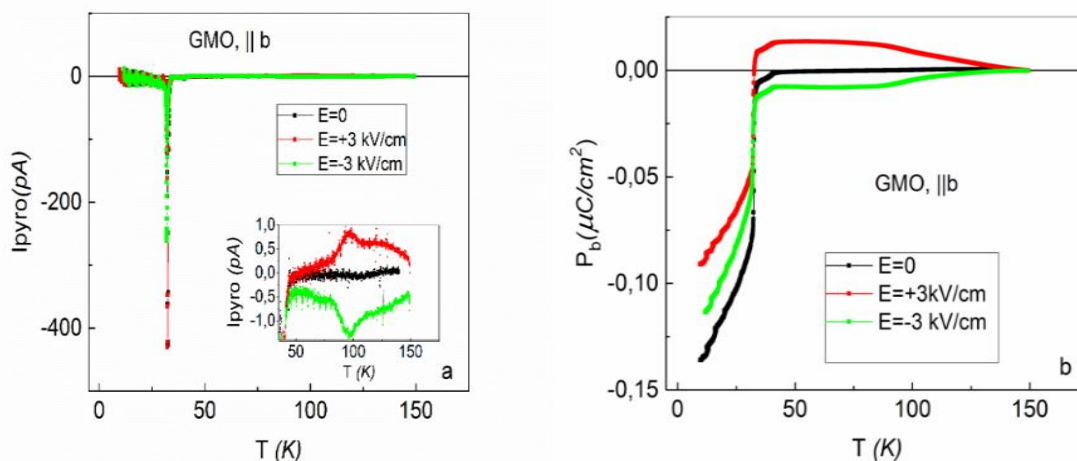


Рисунок 36. Температурные зависимости пиротока I_{pyro} (a) и поляризации P_b (b) в GdMn_2O_5 вдоль оси b . На вставке рисунок 36а представлен пироток вдоль оси b в интервале температур 50 - 150 К в большем масштабе.

Рассмотрим температурные зависимости пиротока I_{pyro} и поляризации P_b для $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ вдоль оси b (рисунок 37а и рисунок 37б, соответственно), измеренные также как в первородном образце без приложения поля E (черные кривые), так и после приложения поля $E = \pm 2.15$ kV/cm (цветные кривые). Около T_c наблюдается широкий бездисперсионный максимум I_{pyro} (без приложения электрического поля) с интенсивностью в 250 раз ниже, чем в GdMn_2O_5 , что связано с нарушением исходного зарядового упорядочения пар ионов $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ легированием. Факт наблюдения этого максимума говорит о существовании поляризации обменно-стрикционной природы вдоль оси b и в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, хотя и значительно ослабленной. Мы связываем эту поляризацию с исходной матрицей кристалла. В $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ также наблюдалась поляризация и от областей фазового расслоения, возникающая только при приложении внешнего

электрического поля ($E_b = \pm 2.15$ кВ/см). Аналогично $GdMn_2O_5$ в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ наблюдается асимметрия в значениях поляризации в зависимости от знака прикладываемого поля.

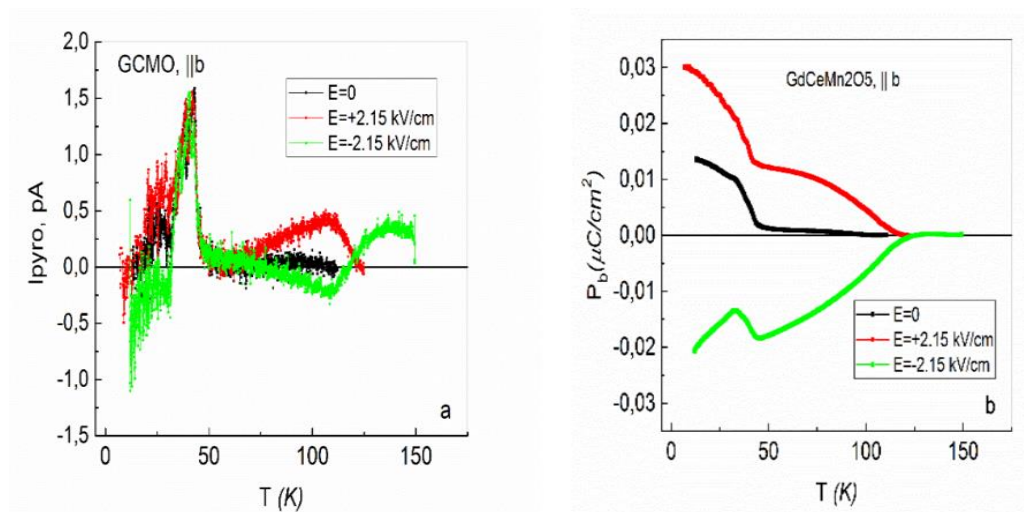


Рисунок 37. Температурные зависимости пиротока I_{pyro} и поляризации P_b для $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси b, при условиях аналогичных измерению в $GdMn_2O_5$.

Температурные зависимости пиротока I_{pyro} и поляризации P_c для $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси c представлены на рисунок 38a и рисунок 38b, соответственно. В этом направлении нет низкотемпературной поляризации обменно-стрикционной природы, но присутствует поляризация, возникающая после приложения внешнего электрического поля, которую мы связываем с локальными областями фазового расслоения. Отметим, что в данном направлении удалось приложить большее электрическое поле, чем в направлении b ($E_c = \pm 7.3$ кВ/см, вместо $E_b = \pm 2.15$ кВ/см). Мы связываем этот факт с послойным распределением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в плоскостях перпендикулярных к оси c. Как отмечалось выше, благодаря большей концентрации областей фазового расслоения в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ по сравнению с $GdMn_2O_5$, в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ формируется 2D сверхструктура с большими барьерами на их границах. Это значительно уменьшает сквозную проводимость вдоль оси c и позволяет прикладывать большие

электрические поля. Наблюдаемые величины I_{pyro} и P_c вдвое больше, чем те, которые наблюдаются в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси b . Поляризация в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси c существует в том же диапазоне температур (5–135 К), что и вдоль оси b (рисунок 38b и рисунок 37b) и также асимметрична при приложении электрического поля разного знака. Но в этом случае асимметрия определяется последовательностью приложения поляризующих полей различной ориентации, и, следовательно, обусловлена инерционностью структурных изменений. Сравнение поляризации P_c (рисунок 38b) и локальной проводимости σ_{loc} для $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси c (рисунок 35) показывает, что P_c существует до температуры несколько меньшей, чем температура промежуточного максимума пиротока (~150 К). Как отмечалось выше, в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси c имеется значительно большая локальная проводимость под барьерами локальных областей фазового расслоения, которая сильно нарастает с ростом температуры (рисунок 36). Это приводит к экранировке внутреннего электрического поля, наводящего поляризацию внутри областей, при значительно более низкой температуре, чем в $GdMn_2O_5$. Отметим, что исчезновение поляризации в $GdMn_2O_5$ и $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ во всех направлениях происходит вблизи температур, при которых $\sigma_{loc} \approx 0$, т.е. значительно уменьшается частотная дисперсия проводимости и $\sigma_{ac} \approx \sigma_{dc}$. Естественно допустить, что это имеет место при приближении к температуре, когда kT примерно равна высоте барьеров на границах областей [80].

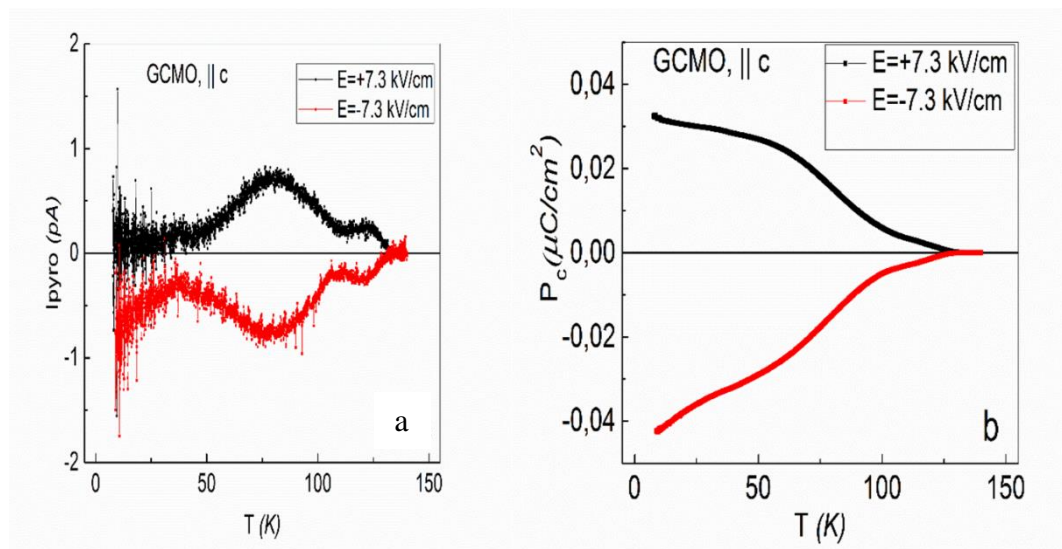


Рисунок 38. Температурные зависимости пиротока I_{pyro} (a) и поляризации P_c (b) для $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси c .

4.1.4. Поляризация мультиферроиков $GdMn_2O_5$ и $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$, измеренная PUND методом

В этом разделе мы проведем сравнительный анализ электрической поляризации, измеренной методами пиротока и петель гистерезиса. Так как нас интересует как низкотемпературная электрическая поляризация, возникающая при $T \leq T_C$, обусловленная сегнетоэлектрическим упорядочением, так и поляризация, существующая в широком интервале температур, обусловленная ограниченными полярными областями с локальной проводимостью, то мы, наряду с методом пиротока, измеряли также и петли гистерезиса PUND методом. Напомним, что при измерении петель гистерезиса PUND методом изучается динамическая поляризация в виде отклика образца на короткие импульсы электрического поля. При этом измеряется внутренняя поляризация, вклад в поляризацию проводимости исключается. При измерении же поляризации методом пиротока изучается статическая поляризация, установившаяся, как отмечалось выше, в результате длительного воздействия поляризующего поля E .

При измерении поляризации, индуцированной локальными полярными областями с локальной проводимостью, необходимо учитывать, что в них наряду с внутренней электрической поляризацией, обусловленной смещениями ионов из центральных позиций в решетке, содержится также объемный заряд (локальная проводимость), не вызывающий смещений ионов, что вносит паразитный вклад во внутреннюю поляризацию. Для измерения внутренней поляризации от проводящих кристаллов и, особенно, содержащих локальные нецентросимметричные полярные области, необходимо использовать PUND метод измерения петель гистерезиса динамической поляризации. Подбирается такой частотный режим измерения динамической поляризации, при котором первые импульсы электрического поля дают суммарные отклики истинной поляризации и проводимости, а вторые импульсы - только отклик проводимости. Критерием подбора частоты измерения является необратимость изменения отклика на первые импульсы (из-за преобладающего вклада инерционной поляризации) и полная обратимость вторых импульсов, дающих преимущественный вклад быстро релаксирующей проводимости. Истинная поляризация является результатом вычитания вторых импульсов из первых.

На рисунок 39 - Рисунок 41 показаны температурные зависимости петель гистерезиса, измеренных PUND методом (слева) и температурные зависимости остаточной поляризации (справа) для GdMn_2O_5 вдоль осей a, b, и c, соответственно. Петли гистерезиса для GdMn_2O_5 во всех направлениях измерялись при приложении импульсов электрического поля E , длительностью 2 ms с амплитудой до 5kV/cm для оси b и 10 kV/cm вдоль осей a и c. Мы также изучали влияние на эту поляризацию приложенного магнитного поля $H=6\text{T}$, ориентированного вдоль соответствующих осей кристалла.

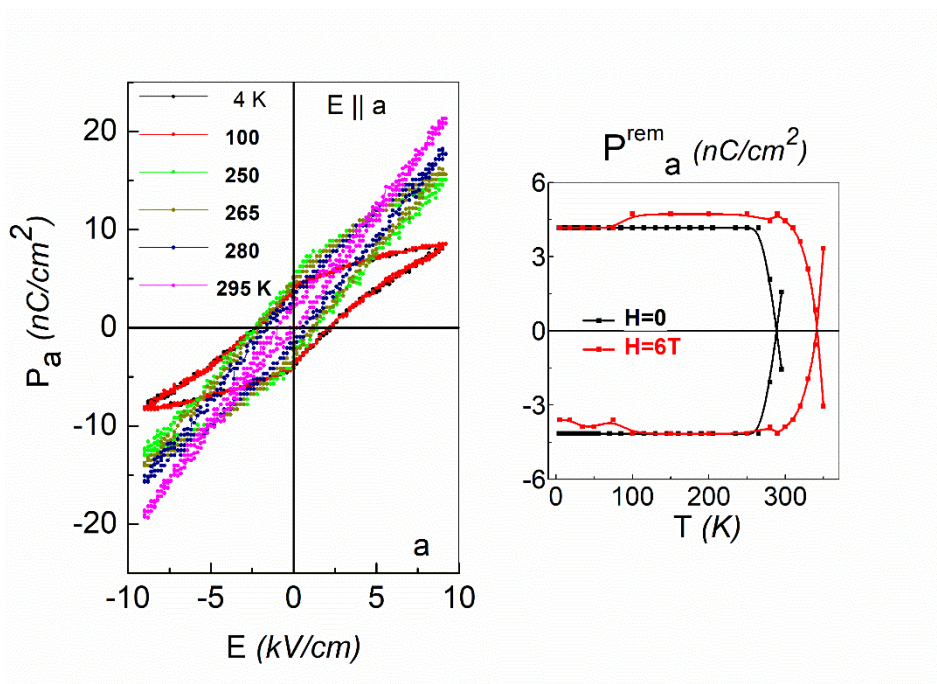


Рисунок 39 Температурные зависимости поляризации P_a для GdMn_2O_5 вдоль оси a . На вставке приведены температурные зависимости остаточной поляризации в магнитных полях $H=0$ (черные кривые) и $H=6\text{T}$, приложенного вдоль оси a , (красные кривые).

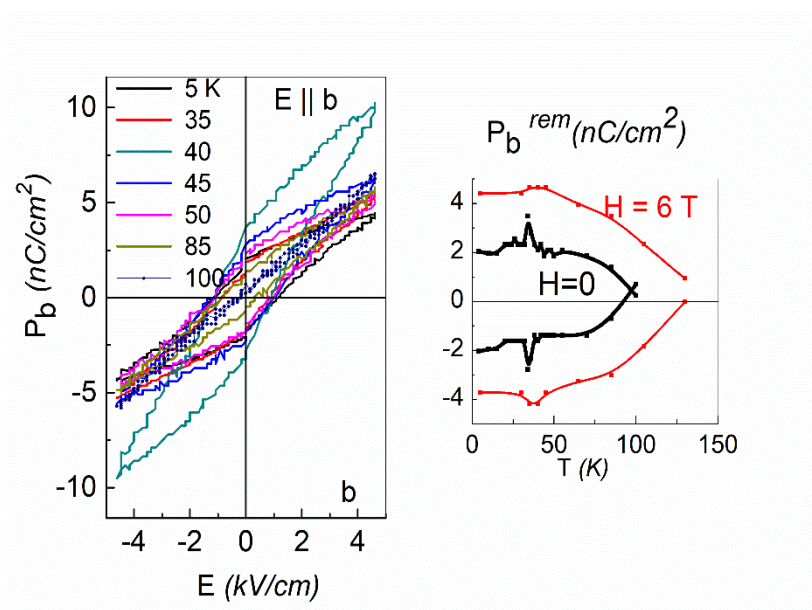


Рисунок 40. Температурные зависимости поляризации P_b для GdMn_2O_5 вдоль оси b . На вставке приведены температурные зависимости остаточной поляризации в магнитных полях $H=0$ (черные кривые) и $H=6\text{T}$, приложенного вдоль оси b (красные кривые).

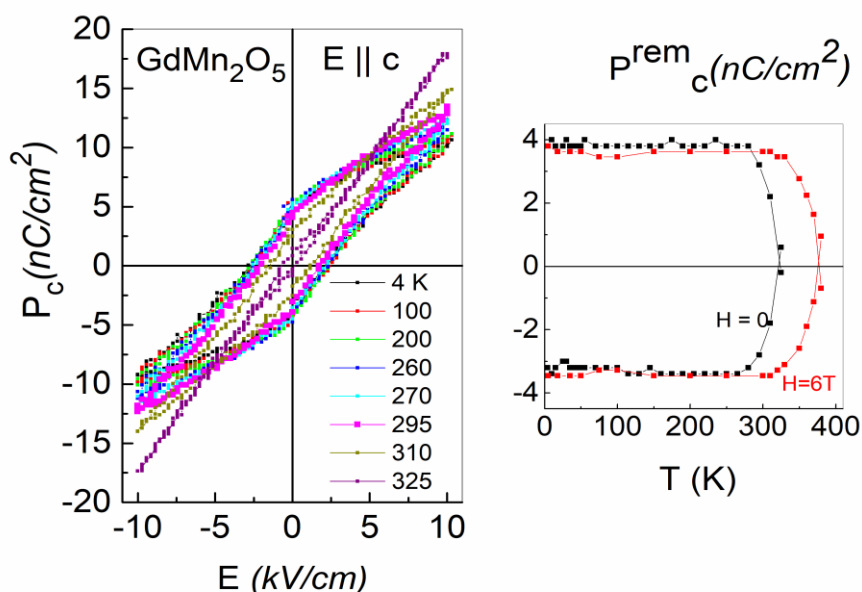


Рисунок 41. Температурные зависимости поляризации P_c для GdMn_2O_5 вдоль оси c . На вставке приведены температурные зависимости остаточной поляризации в магнитных полях $H=0$

Обратимся прежде всего к актуальному для GdMn_2O_5 направлению оси b , вдоль которой имеются как низкотемпературное сегнетоэлектрическое упорядочение при $T < 30$ К (рисунок 40), так и в электрическая поляризация, индуцированная локальными полярными областями в широком интервале температур. При изучении поляризации P_b методом пиротока (рисунок 36) мы убедились, что низкотемпературная обменно-стрикционная поляризация сегнетоэлектрического упорядочения формируется в сильном внутреннем поле типа *staggered field* при отсутствии внешнего электрического поля ($E=0$), а приложенное однородное слабое поле E только уменьшает эту поляризацию. Так как при измерении петель гистерезиса вдоль оси b удалось только приложить поле $E = 5$ kV/cm (в большом поле наблюдался электрический пробой образца), то обменно-стрикционная поляризация практически не дает отклика в петли гистерезиса на такое слабое поле E . В результате, мы измеряем вдоль оси b фактически только вклад в петли гистерезиса электрической поляризации,

индуцированной локальными полярными областями фазового расслоения. Сравнение рисунок 40 и рисунок 36 показывает, что поляризация, измеренная методом пиротока при $E=0$ при $T \leq T_C$, индуцированная внутренним обменно-стрикционным полем, в 65 раз превышает поляризацию, измеренную PUND методом, характеризующую вклад в поляризацию областей фазового расслоения. Как видно из вставки рисунок 40, фоновое значение остаточной поляризации петель гистерезиса не зависит от температуры и вблизи 100 К начинает довольно быстро уменьшаться до нуля. Вблизи $T=T_C=30$ К наблюдаются максимумы остаточной поляризации. Они обусловлены тем, что вблизи температуры T_C сегнетоэлектрического фазового перехода, близкой к температуре магнитного упорядочения, внутреннее поле *staggered field* резко уменьшается и растут его флуктуации. Внешнее поле E становится соизмеримым с внутренним полем. Максимум диэлектрических проницаемости и потерь вблизи T_C , резко изменяет форму петли и увеличивает остаточную поляризацию (рисунок 40, петля при 40 К).

Таким образом, измерение поляризации $GdMn_2O_5$ вдоль оси b двумя различными методами, позволяет разделить вклады обменно-стрикционной поляризации матрицы $GdMn_2O_5$ и поляризации, обусловленной полярными областями фазового расслоения. Первая измеряется методом пиротока при $E=0$ (рисунок 34), вторая характеризуется остаточной поляризацией петель гистерезиса, измеренных PUND методом (рисунок 40).

Как видно из рисунок 34, приложение магнитного поля $H \parallel b$, $H=6T$, увеличивает как величину остаточной поляризации $GdMn_2O_5$, так и температуру, до которой она существует. Это указывает на магнитную природу такой остаточной поляризации и подтверждает тот факт, что эта поляризация формируется локальными областями фазового расслоения. Действительно, двойной обмен является основным взаимодействием, формирующим такие области в $R Mn_2O_5$. При приложении поля $H=6T$ двойной обмен увеличивает ферромагнитный момент

спинов пар ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ и барьер на границах локальных областей фазового расслоения, что увеличивает поляризацию и повышает температуру, при которой выполняется условие $\sigma_{loc} \approx 0$ и исчезает поляризация P_b .

Отметим также, что поляризация P_b , обусловленная областями фазового расслоения, измеренная методом пиротока при $T > 40K$ (рисунок 36), почти на порядок превышает остаточную поляризацию вдоль оси b , измеренную методом петель гистерезиса. Довольно большая локальная проводимость (объемный заряд) (рисунок 34), которые также фиксируются методом пиротока, усиливает значение измеряемой поляризации (истинной поляризации и объемного заряда). Большая локальная проводимость вдоль оси b приводит и к пробое образцов при поле $E \geq 5$ kV/cm. Это обусловлено тем, что в направлении оси b в $R Mn_2 O_5$ имеется чередование пар ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ в матрице кристалла, которое и приводит к появлению сегнетоэлектрического упорядочения. Приложение поля $E \parallel b$ увеличивает вероятность перескоков e_g электронов между соседними парами ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ как в матрице кристалла, так и в областях фазового расслоения, что ведет к росту сквозной проводимости и пробое кристалла. После снятия поля E состояние кристалла полностью восстанавливается.

В $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси b обменно-стрикционная поляризация значительно ослаблена (см. рисунок 38а и 37b), а проводимость (рисунок 33) существенно усилена благодаря легированию ионами Ce^{4+} . В этом направлении в $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ наблюдается электрический пробой образцов в полях $E \geq 2$ kV/cm и измерение петель гистерезиса PUND методом практически неэффективно.

Рисунок 39 и рисунок 41 демонстрируют температурные зависимости петель гистерезиса поляризаций P_a и P_c для $GdMn_2O_5$ (слева) и остаточных поляризаций вдоль осей a и c (справа). Как видно, поведение этих величин вдоль осей a и c подобно. В этих направлениях нет чередования соседних ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ и нет

низкотемпературного сегнетоэлектрического упорядочения. Вся наблюдаемая электрическая поляризация индуцируется локальными полярными областями фазового расслоения. Согласно рисунку 34 области фазового расслоения с локальной проводимостью существуют, практически не изменяя своих свойств до комнатной температуры. Поэтому и поляризации вдоль осей a и c , а также остаточные поляризации вдоль этих осей близки по величине и наблюдаются вплоть до температур, близких к комнатной температуре, при которых $\sigma_{loc} \approx 0$.

Обращает на себя внимание близость величин остаточной поляризации, обусловленной областями фазового расслоения в $GdMn_2O_5$ во всех трех направлениях (рисунок 39 - Рисунок 41), хотя и существуют они до разных температур. Благодаря тому, что в $GdMn_2O_5$ ионы Gd^{3+} находятся в S – состоянии и слабо связаны с решеткой, полярные свойства областей фазового расслоения определяются в основном Mn -ионами. При измерении петель гистерезиса приложенное электрическое поле ориентирует подобные области фазового расслоения по полю, обеспечивая близость величин остаточной поляризации. Выделенным направлением для подсистемы ионов Mn является ось b , вдоль которой чередуются попарно ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} , формируя зарядовое упорядочение. Существование достаточно большой локальной проводимости вдоль оси b в интервале температур значительно более низкой по сравнению с осями a и c (рисунок 35) обуславливает более низкотемпературное существование петель гистерезиса с отличной от нуля остаточной поляризацией.

Рисунок 42 представляет температурную зависимость петель гистерезиса $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ вдоль оси c . Величина остаточной поляризации лишь слегка превышает такую поляризацию в $GdMn_2O_5$ (рисунок 39 - Рисунок 41), но исчезает она вблизи $T \approx 135K$, при которой начинает резко уменьшаться дисперсия проводимости (см. рисунок 33), т.е. σ_{loc} стремится к 0. Для примера на рисунок 42 приведена петля гистерезиса при $T=145 K$, имеющая вид, характерный для

нелинейного диэлектрика. Основной вклад в нее вносит проводимость. Видимо в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ из-за большей концентрации областей фазового расслоения увеличивается прыжковая проводимость между этими областями, что усиливает сквозную проводимость при значительно более низкой температуре по сравнению с GdMn_2O_5 . Таким образом, электрическая поляризация вдоль оси c , индуцированная локальными полярными областями фазового расслоения, при близкой величине остаточной поляризации, существует в GdMn_2O_5 до значительно более высокой температуры по сравнению с $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$.

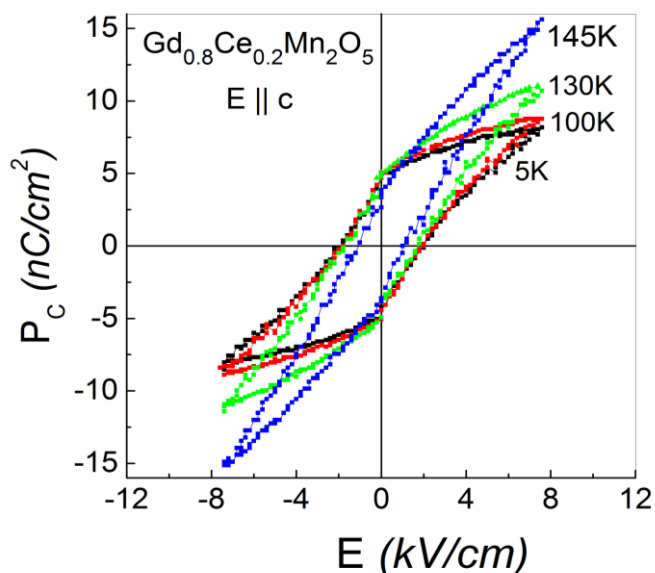


Рисунок 42. Температурные зависимости поляризации P_c для $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ вдоль оси c .

Сравнительный анализ диэлектрических свойств и электрической поляризации GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ описаны в наших работах [79,80,91,99].

4.2. Сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5

4.2.1. Низкотемпературная диэлектрическая проницаемость и проводимость мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5

Как отмечалось выше при подобии свойств подсистемы ионов Mn ионов, в BiMn_2O_5 (BMO) и GdMn_2O_5 резко отличаются свойства ионов Bi^{3+} и Gd^{3+} . Ион Gd^{3+} (основное состояние $^8S_{7/2}$) обладает большим спином $S=7/2$, но слабо связан с решеткой. Ион Bi^{3+} является немагнитным, но сильно искажает решетку благодаря наличию у него уединенной пары $6s^2$ электронов [24]. В этой связи представляет интерес сравнить диэлектрические свойства и электрическую поляризацию в них. Сравнение магнитных свойств приведено в главе 3 разделе 1.

На рисунок 43 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' на ряде частот вдоль оси b для GdMn_2O_5 и BiMn_2O_5 (на вставке). В обоих кристаллах наблюдаются бездисперсионные максимумы ϵ' , характерные для сегнетоэлектрических фазовых переходов вблизи $T_C \approx 30$ К для GdMn_2O_5 и $T_C \approx 40$ К для BiMn_2O_5 . Видно, что интенсивность максимумов в GdMn_2O_5 значительно больше, чем в BiMn_2O_5 . Это означает, что обменно-стрикционная поляризация в GdMn_2O_5 более однородная и имеет значительно большую величину по сравнению с BiMn_2O_5 . В BiMn_2O_5 симметрия кристалла остается центросимметричной (пр. гр. Pbam), но локальные позиции ионов Mn^{4+} и расстояния Mn⁴⁺-O в октаэдрах, а также ионов Mn^{3+} и расстояния Mn³⁺-O в пятиугольных пирамидах изменяются по сравнению с GdMn_2O_5 [100]. Это приводит к фрустрированности как магнитных свойств BiMn_2O_5 (см. глава 3 раздел 1), так и к изменению полярных свойств BiMn_2O_5 , к рассмотрению которых мы и перейдем.

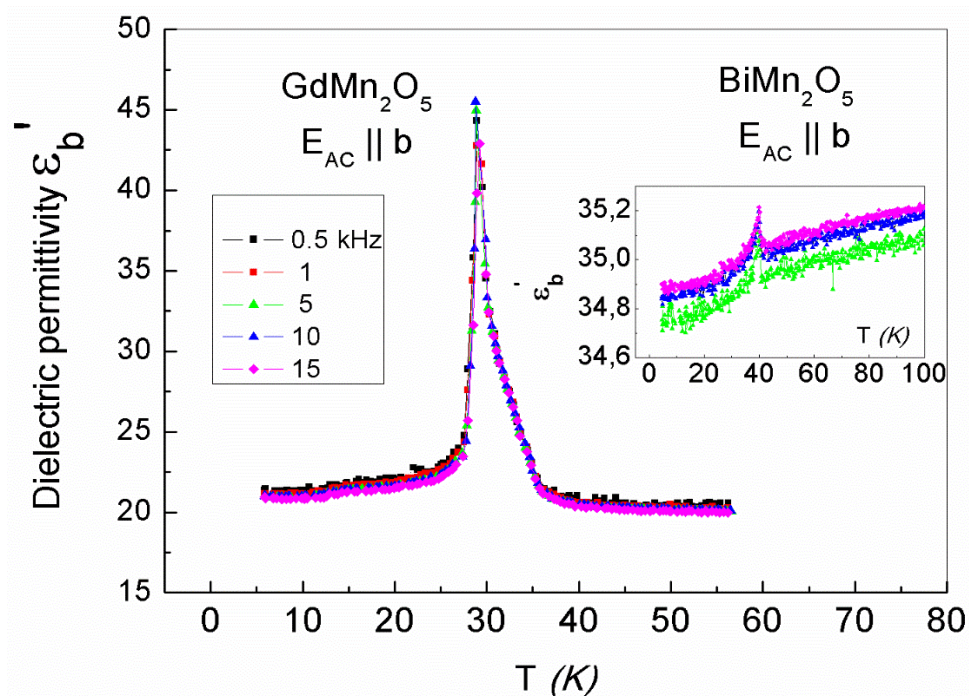


Рисунок 43. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' на ряде частот вдоль оси b для GdMn_2O_5 и BiMn_2O_5 (на вставке).

4.2.2. Поляризация мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5 , измеренная методом пиротока

На рисунок 44 представлены температурные зависимости поляризации P_b для BiMn_2O_5 , измеренной методом пиротока. На вставке рисунок 44 приведены температурные зависимости пиротока. Измерение проведено как без приложения поля E , так и в поляризующих полях $\pm 3 \text{ kV/cm}$. Как видно из рисунок 44, обменно-стрикционная поляризация BiMn_2O_5 , возникающая во внутреннем staggered field поле (при $E=0$), в 15 раз меньше по сравнению с подобной поляризацией в GdMn_2O_5 (рисунок 36), что мы относим к частичному нарушению однородности внутреннего staggered field поля деформациями решетки ионами Bi^{3+} . Это приводит к резкому уменьшению интенсивностей бездисперсионных максимумов (рисунок 43) и поляризации в сегнетоэлектрическом состоянии в BiMn_2O_5 по сравнению с

GdMn_2O_5 (рисунок 44 и 36b, соответственно). Поляризации P_b после предварительного приложения поля $E = \pm 3 \text{ kV/cm}$ сильно несимметричны, т.к. наведенная полем поляризация в поле -3 kV/cm складывается со спонтанной обменно-стрикционной поляризацией во внутреннем поле (зеленая кривая), в то время как в поле $+3 \text{ kV/cm}$ фиксируется только наведенная полем поляризация [92].

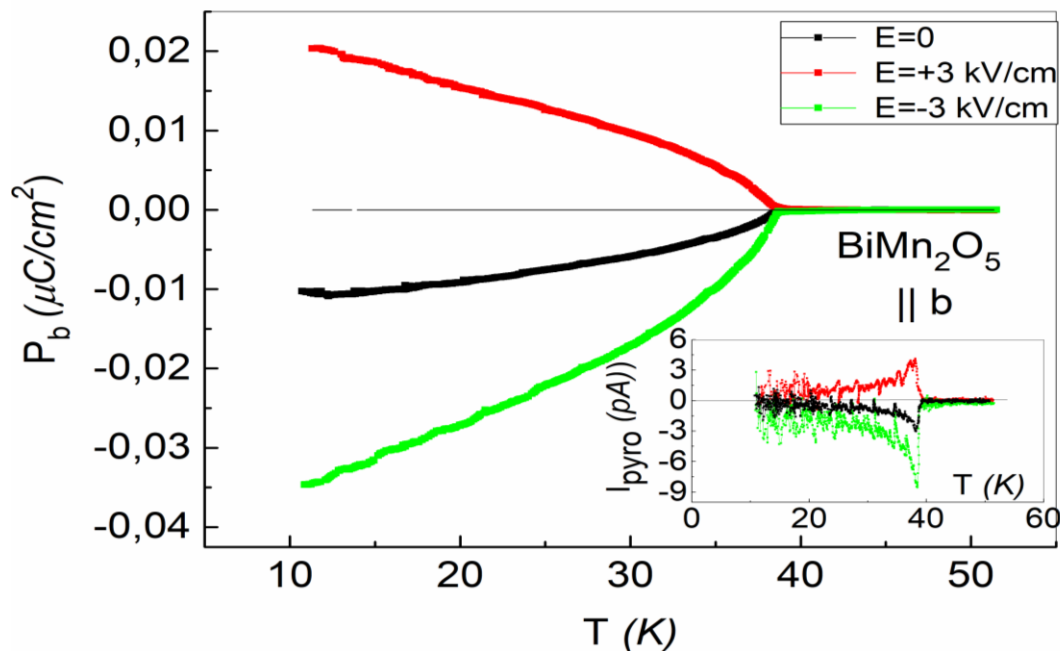


Рисунок 44. Температурные зависимости обменно-стрикционной поляризации BiMn_2O_5 вдоль оси b без приложения поляризующего поля E (черная кривая), при применении полей $\pm 3 \text{ kV/cm}$ (цветные кривые). На вставке – соответствующие зависимости для пиротоков.

4.2.3. Поляризация мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5 , измеренная PUND методом

Рассмотрим теперь петли гистерезиса электрической поляризации в BiMn_2O_5 вдоль главных осей кристалла в широком интервале температур (рисунок 45 - Рисунок 47), измеренные PUND методом с теми же параметрами, что и для GdMn_2O_5 . Как отмечалось выше, обменно-стрикционная сегнетоэлектрическая поляризация в BiMn_2O_5 вдоль оси b ($P_b \approx 10 \text{ nC}/\text{cm}^2$), существующая при $T \leq T_C \approx 40$

К, дает основной отклик на внутреннее поле и измеряется при поле $E=0$ методом пиротока (рисунок 46). Остаточная же поляризация P_b в петлях гистерезиса, обусловленная преимущественно областями фазового расслоения, составляет ≈ 4 nC/cm^2 и не зависит от температуры вплоть до 125 К (рисунок 46). Вблизи $T \approx 125$ К эта поляризация скачком увеличивается по величине до ≈ 7.5 nC/cm^2 , а затем уменьшается до нуля вблизи 220 К (рисунок 46).

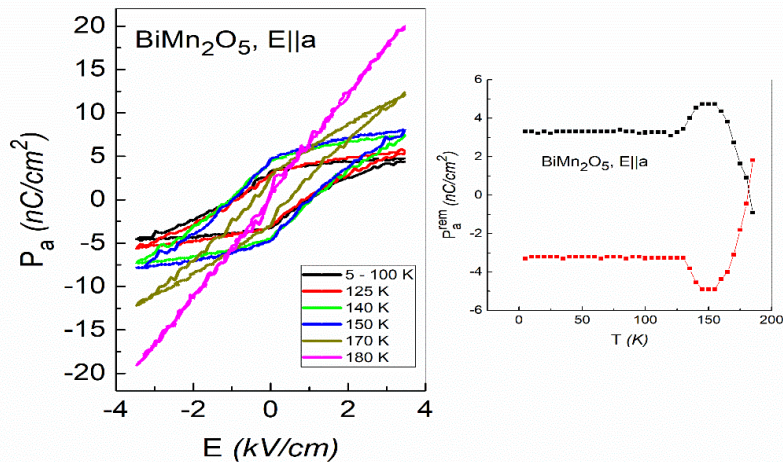


Рисунок 45. Температурные зависимости петель электрической поляризации (слева) и остаточной поляризации (справа) для BiMn_2O_5 вдоль оси a .

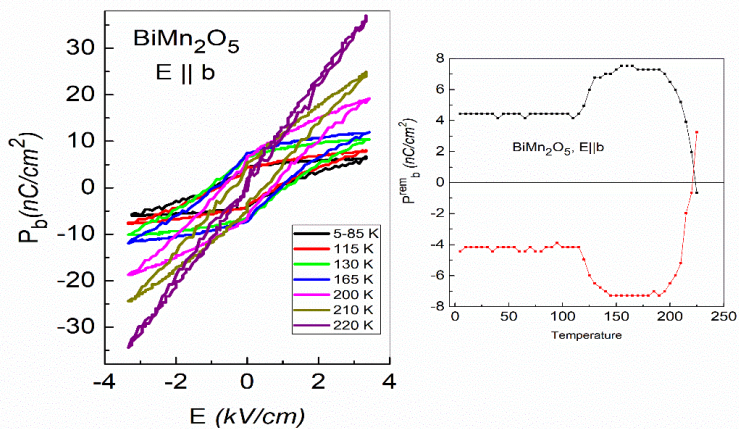


Рисунок 46. Температурные зависимости петель электрической поляризации (слева) и остаточной поляризации (справа) для BiMn_2O_5 вдоль оси b .

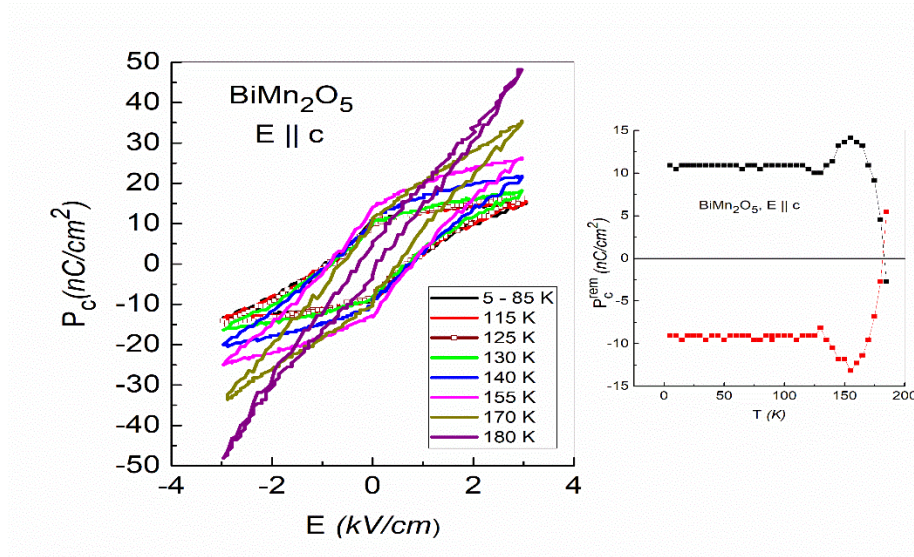


Рисунок 47. Температурные зависимости петель электрической поляризации (слева) и остаточной поляризации (справа) для BiMn_2O_5 вдоль оси c .

Вдоль осей a и c при температурах $T \leq 125$ К в BiMn_2O_5 также имеются независимые от температуры остаточные поляризации с величинами 3.5 nC/cm^2 и 10 nC/cm^2 , соответственно. Вблизи $T \approx 125$ К они скачком увеличиваются до $\approx 5 \text{ nC/cm}^2$ и 14 nC/cm^2 , соответственно, а затем уменьшаются до нуля вблизи 175 К для обоих этих направлений (рисунок 45 и рисунок 47, соответственно). Таким образом, в BiMn_2O_5 имеется значительно большая анизотропия величин остаточной поляризации по сравнению с GdMn_2O_5 (рисунок 39 - Рисунок 41). При этом температуры существования остаточной поляризации вдоль осей a и c в BiMn_2O_5 и в GdMn_2O_5 близки между собой, но сильно отличаются по величине (≈ 175 К и 325 К, соответственно).

Независимость от температуры (в интервале температур $5 - 125$ К) величин остаточной поляризации BiMn_2O_5 во всех направлениях скорее всего обусловлена тем, что эти величины определяются в основном подсистемой ионов Mn . Напомним, что в GdMn_2O_5 , в котором остаточная поляризация петель гистерезиса

формировалась преимущественно Mn подсистемой, также наблюдались независимые от температуры остаточные поляризации вдоль всех осей вплоть до температур их исчезновения (рисунок 39 - Рисунок 41). В BiMn_2O_5 это имеет место лишь до температуры 125 К. Наличие же скачкообразного нарастания остаточной поляризации в BiMn_2O_5 вдоль всех осей вблизи 125 К (рисунок 45 - Рисунок 47), говорит о том, что в BiMn_2O_5 при температурах $T > 125$ К на остаточную поляризацию оказывают сильное влияние ионы Bi^{3+} . Для прояснения этой ситуации обратимся к диэлектрическим свойствам BiMn_2O_5 [92].

4.2.4. Диэлектрическая проницаемость и проводимость мультиферроиков BiMn_2O_5 и GdMn_2O_5 в широком диапазоне температур

Из рисунок 48 - Рисунок 50 видно, что в интервале температур 5-125 К величины ϵ' в BiMn_2O_5 практически не зависят от температуры и приблизительно равны друг другу вдоль различных осей. При $T \geq 125$ К, с ростом температуры наблюдаются частотно зависимые скачки ϵ' , наиболее четко проявляющиеся вдоль осей a и b. По температурным сдвигам этих скачков на разных частотах (удовлетворяющим закону Аррениуса) определены активационные барьеры вдоль разных осей, которые оказались близкими и равными ~ 0.3 eV (рисунок 48 - Рисунок 50). Обращает на себя внимание, что эти барьеры оказались близкими, наблюдающимся в GdMn_2O_5 для границ областей фазового расслоения Mn-подсистемы (рисунок 32а, рисунок 34). При $T > 125$ К для величин диэлектрической проницаемости наблюдаются два температурных интервала резкого нарастания этих величин, зависящих от частоты, свидетельствующие о наличие двух типов локальных областей. Свойства этих областей различны для разных осей кристалла. Вдоль оси b эти два типа областей существуют при различных температурах.

Действительно, величина ϵ' вдоль оси b в интервале температур 150 – 175К выходит на слабо-дисперсионную полочку с дальнейшим нарастанием ϵ' при $T > 175$ К (рисунок 49). Вдоль осей a и c температурные области этих двух типов областей не разделены по температуре, особенно вдоль оси c (рисунок 48 и рисунок 50). Диэлектрическая проницаемость вдоль оси c при этом значительно больше, чем вдоль осей a и b .

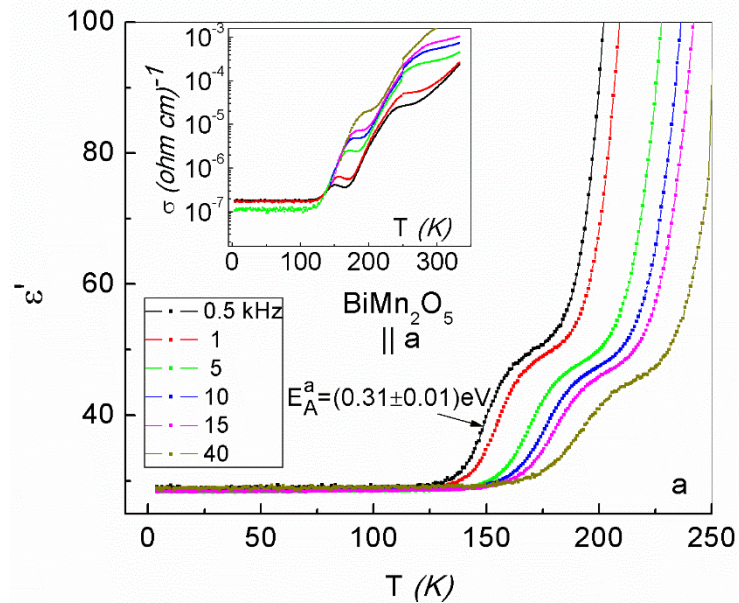


Рисунок 48. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ (на вставках) в BiMn_2O_5 вдоль оси a .

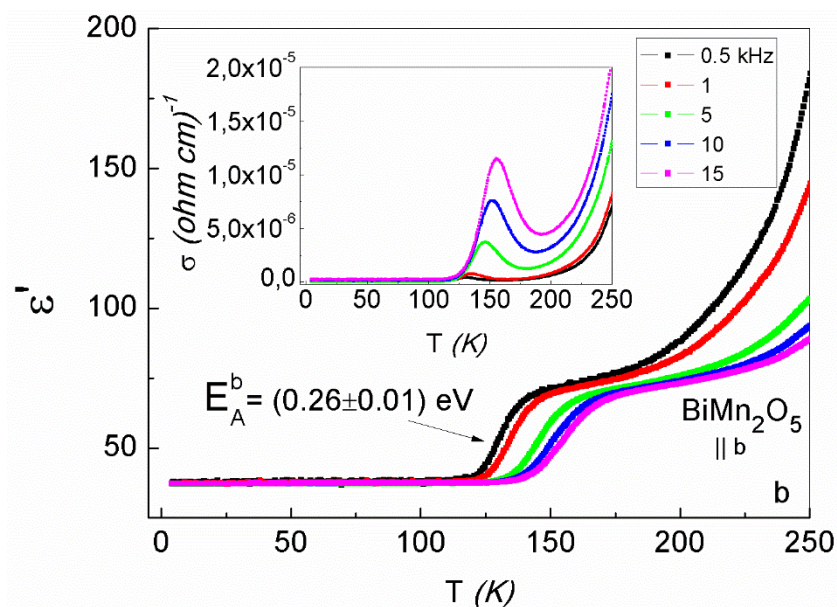


Рисунок 49. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ (на вставках) в BiMn_2O_5 вдоль оси, b.

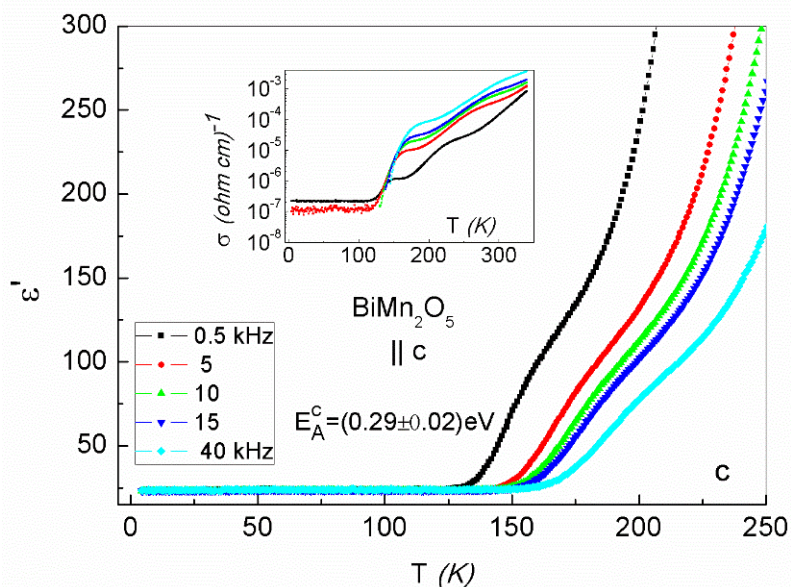


Рисунок 50. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ (на вставках) в BiMn_2O_5 вдоль оси c.

Для проводимости σ вдоль оси b в интервале температур 125 – 175 К наблюдаются частотно зависимые максимумы, спадающие до нуля при $T \approx 225$ К. При этом частотная дисперсия для σ характерна для локальной проводимости. При

$T > 225$ К величина σ , сохраняя характер частотной зависимости, резко нарастает (рисунок 49). Вдоль осей a и c , во всем диапазоне температур $125 \text{ К} < T < 250 \text{ К}$ в ViMn_2O_5 имеется частотная дисперсия σ и разделение на два типа областей проявляется слабо, особенно вдоль оси c (рисунок 48 и рисунок 50, соответственно).

Обратимся к локальным проводимостям ViMn_2O_5 вдоль осей a , b , c , приведенным на рисунок 51 - Рисунок 53, соответственно, и сравним их с наблюдаемыми поляризациями вдоль различных осей (рисунок 39 - Рисунок 41). Напомним, что такое сравнение было продуктивным для понимания ситуации в GdMn_2O_5 , в котором температуры исчезновения остаточной поляризации соответствовали температурам, при которых выполнялось условие $\sigma_{\text{loc}} \approx 0$. Для ViMn_2O_5 такая картина наблюдается лишь в направлении оси b (рисунок 52). Только в этом направлении при температурах $5 \text{ К} < T < 125 \text{ К}$ четко фиксируется локальная проводимость, нарастающая с ростом частоты (рисунок 52 вставка). Вблизи 125 К дисперсия этой проводимости исчезает, с тем, чтобы практически при той же температуре вновь начинает формироваться локальная проводимость в областях с барьерами 0.3 eV, существующая в интервале температур 125 - 220 К (рисунок 52). Только вдоль направления b , в этом диапазоне температур совпадают величины активационных барьеров, вычисленных по сдвигам максимумов локальной проводимости (рисунок 52) и сдвигам скачков диэлектрической проницаемости (рисунок 49). В результате, вдоль направления b существует один интенсивный максимум локальной проводимости (рисунок 52). Мы полагаем, что сквозная проводимость в ViMn_2O_5 вдоль оси b , возникшая вблизи 125 К при разрушении низкотемпературной локальной проводимости, вновь локализуется, преодолевая барьер в 0.3 eV на границах локальных областей. При $T \approx 225 \text{ К}$ кинетическая энергия электронов под барьерами 0.3 eV достаточна для преодоления этих барьеров и локальная проводимость вновь превращается в сквозную (выполняется условие

$\sigma_{loc} \approx 0$) (рисунок 52). При этой же температуре исчезает поляризация P_b (рисунок 46).

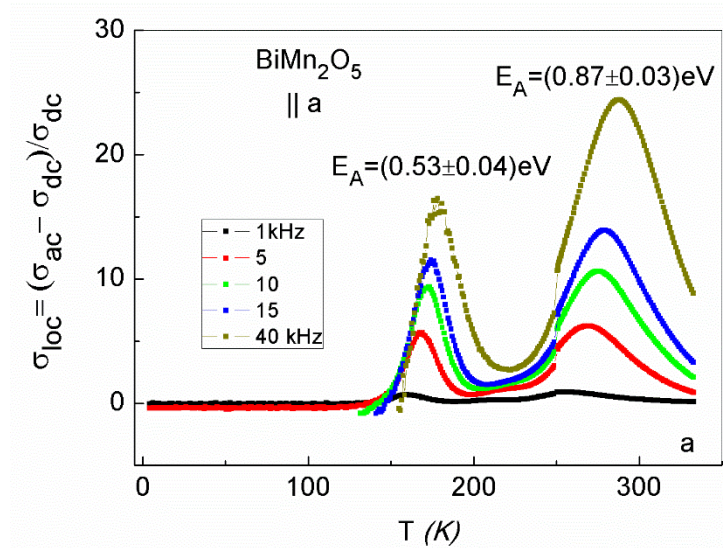


Рисунок 51. Температурные зависимости локальной проводимости в BiMn_2O_5 для ряда частот вдоль оси а.

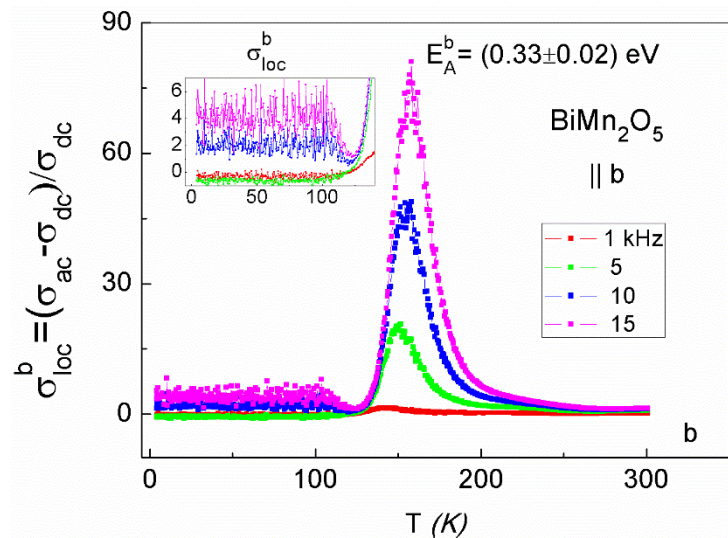


Рисунок 52. Температурные зависимости локальной проводимости в BiMn_2O_5 для ряда частот вдоль оси b.

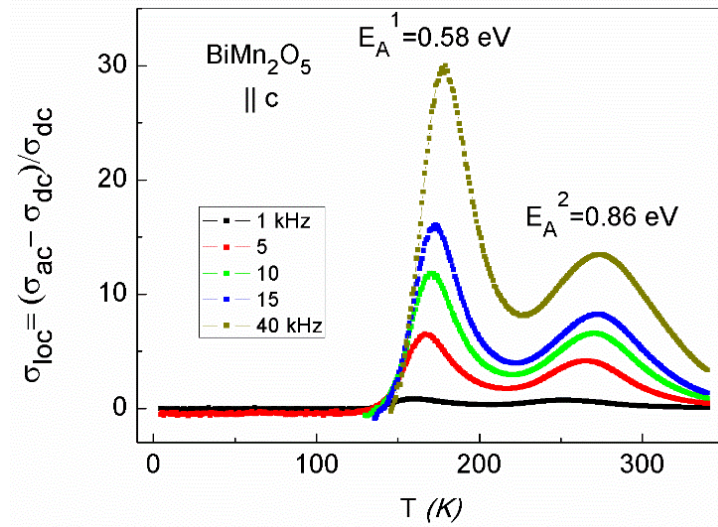


Рисунок 53. Температурные зависимости локальной проводимости в BiMn_2O_5 для ряда частот вдоль оси с.

Вдоль осей а и с при температурах $5\text{K} < T < 125\text{K}$ проводимость столь мала, что она плохо фиксируется нашим прибором ($\sigma < 10^{-7} (\text{ohm/cm})^{-1}$), что не позволяет нам судить о локальной проводимости в этом интервале температур. При температурах $T > 125$ вдоль осей а и с в BiMn_2O_5 наблюдаются значительно менее интенсивные максимумы σ_{loc} , со большими активационными барьерами на их границах ($\approx 0.5 \text{ eV}$ и 0.6 eV , соответственно) по сравнению с осью b. При этом, величины барьера и σ_{loc} вдоль оси с превышают такие значения вдоль оси а (рисунок 51 и рисунок 53). Вдоль этих осей, в отличие от оси b, наблюдаются два нерасщепленных максимума σ_{loc} с перекрывающимися склонами. По этой причине мы не можем точно определить при какой температуре выполняется условие $\sigma_{loc} \approx 0$ для первого максимума σ_{loc} . Как следует из рисунок 45 и рисунок 47 поляризации вдоль осей а и с исчезают при близких температурах $\approx 175 \text{ K}$, что зрительно не противоречит тому, что при этой температуре условие $\sigma_{loc} \approx 0$ выполняется для первого максимума σ_{loc} . Отметим, что и в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, в котором наблюдались множественные максимумы локальной проводимости, поляризация исчезала при температуре спада первого максимума σ_{loc} . Таким образом, не все локальные

области фазового расслоения формируют остаточную поляризацию в петлях гистерезиса. Причину этого мы обсудим ниже.

Мы полагаем, что источником появления локальной проводимости вдоль осей *a* и *c* при температурах $T > 125$ К является сквозная проводимость в ViMn_2O_5 , появившаяся в матрице кристалла при разрушении низкотемпературной локальной проводимости вблизи 125 К вдоль оси *b*. Эта сквозная проводимость, растекаясь по кристаллу с различной вероятностью проникает через более высокие барьеры в решетке, формируемые в соответствующих направлениях деформациями, обусловленными ионами Vi^{3+} . Вдоль оси *b* для проводимости имеется минимальный барьер (0.3 eV), что формирует один максимум локальной проводимости с максимальной величиной σ_{loc} , существующей до самой высокой температуры 225 К (рисунок 52). Более высокие барьеры на первых максимумах σ_{loc} вдоль осей *a* и *c* (рисунок 51 и рисунок 53) обуславливают меньшие по величине максимумы локальной проводимости, температуры существования которых перекрываются. Как отмечалось выше, условная температура, при которой $\sigma_{\text{loc}} \approx 0$ приблизительно равна 175 К, соответствующая температурам исчезновения поляризации вдоль этих осей (рисунок 45 и рисунок 47) [92].

5. Проявления локальных полярных областей в рентгеновских исследованиях

Для обнаружения локальных полярных областей нами были проведены исследования тонкой структуры основных Брэгговских рефлексов GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и VtMn_2O_5 на высокочувствительном трех-кристальном рентгеновском дифрактометре, описанном в [6]. На рисунок 54а и рисунок 54б представлены расщепления Брэгговских пиков при комнатной температуре в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, соответственно [80]. В GdMn_2O_5 вдоль оси *b* виден узкий нерасщепленный пик рефлекса (060). Наиболее отчетливо расщепления Брэгговских пиков проявляются вдоль оси *c* (рефлексы (004)) (рисунок 54). В GdMn_2O_5 этот рефлекс расщеплен на два пика соразмерной интенсивности. Более интенсивный пик соответствует исходной матрице с симметрией *Pbam*. У отщепленного пика параметр *c* изменяется лишь в третьем знаке. Таким образом, имеется два Брэгговских пика, относящихся к двум различным, но очень близким структурам. Слабо искаженную структуру мы относим к полярным областям фазового расслоения. Отметим, что ширины обоих Брэгговских пиков малы и характеризуют хорошо сформированные структуры (рисунок 54а).

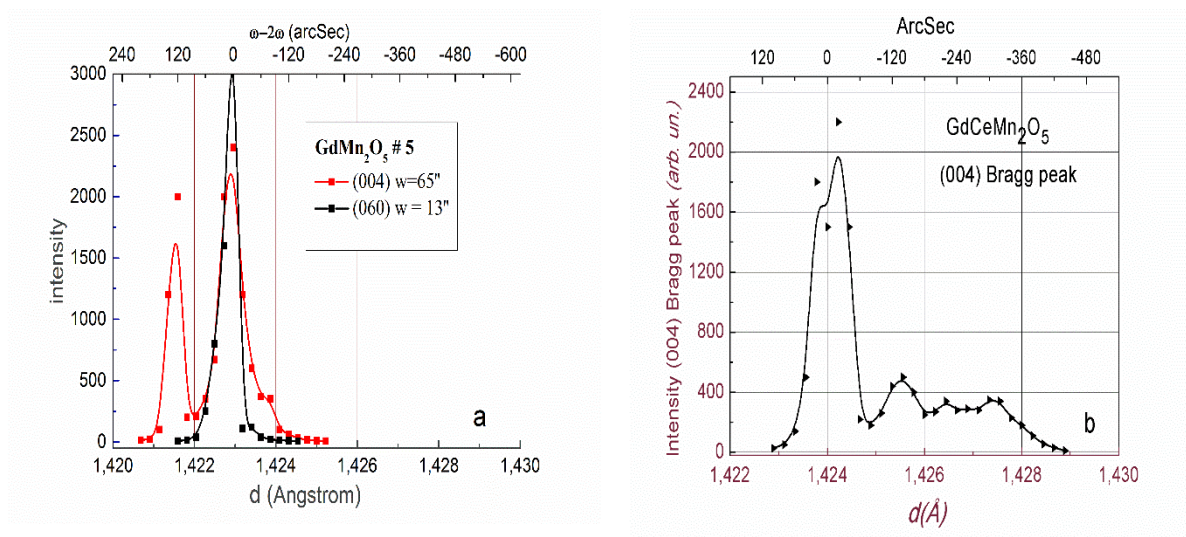


Рисунок 54. Расщепление Брэгговских пиков при комнатной температуре в GdMn_2O_5 (a) и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (b).

В $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (рисунок 54b) ситуация несколько иная. Мы видим два слабо расщепленных основных Брэгговских пика с близкими интенсивностями и характерные для $2D$ сверхструктур периодически повторяющиеся пики. В результате в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ при комнатной температуре вдоль оси c формируется $2D$ сверхструктура с периодом $\approx 700 \text{ \AA}$, состоящая из слоев исходной матрицы и областей фазового расслоения. Как отмечалось выше, это обусловлено большей концентрацией областей фазового расслоения по сравнению с GdMn_2O_5 и возникновением корреляций между ними на длине прыжковой проводимости носителей (e_g электронов). На рисунок 54a для GdMn_2O_5 не видно периодических биений в распределении интенсивности Брэгговских пиков. По этой причине мы полагаем, что в GdMn_2O_5 при комнатной температуре имеются изолированные области фазового расслоения.

Несколько иная картина для расщепления Брэгговских пиков при комнатной температуре наблюдается в $\text{V}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (рисунок 55). Как видно расщепление пиков на два рефлекса наблюдается вдоль всех осей и ни в одном из направлений не наблюдается периодических биений интенсивности. Последнее означает, что ни в

одном из направлений не формируется 2D сверхструктур. Наличие же расщепления пиков мы связываем с тем обстоятельством, что в BiMn_2O_5 имеются локальные искажения и изменения расстояний $\text{M}^{4+}-\text{O}$ и $\text{Mn}^{3+}-\text{O}$ вдоль различных осей кристалла [100], что обусловлено влиянием ионов Bi^{3+} , содержащих $6s^2$ электроны [24]. Обращает на себя внимание анизотропия интенсивностей Брэгговских пиков вдоль различных осей, как основных, относящихся к матрице кристалла, так и отщепленных пиков областей фазового расслоения. Отметим, что имеется корреляция в интенсивностях отщепленных пиков с величинами остаточной поляризации вдоль различных осей в BiMn_2O_5 , измеренных PUND методом (рисунок 45 - Рисунок 47). Такая поляризация максимальна вдоль оси с и минимальна вдоль оси а.

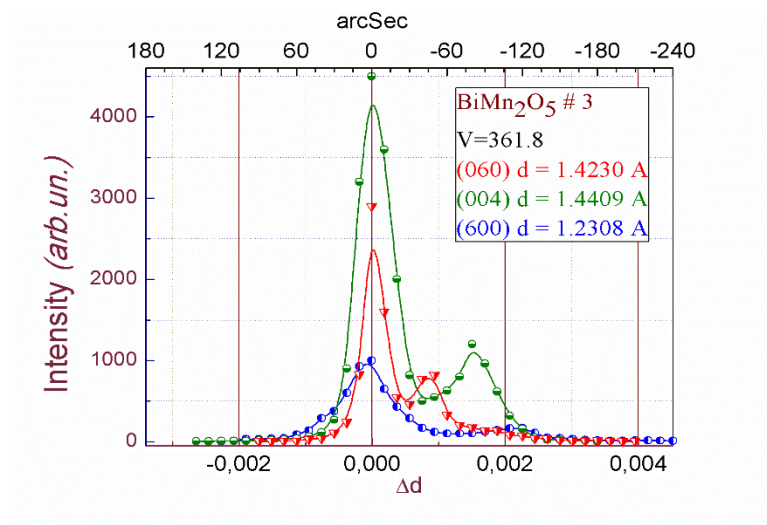


Рисунок 55. Расщепление Брэгговских пиков в BiMn_2O_5 при комнатной температуре.

Сравнительное исследование свойств GdMn_2O_5 и BiMn_2O_5 приведено в нашей работе [92].

6. Обсуждение результатов

Обменно-стрикционная природа низкотемпературной поляризации в RMn_2O_5 при $T \leq T_C$ вдоль оси b была установлена ранее [45]. Нами было показано, что такая поляризация в *as grown* GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 монокристаллах, совершенных согласно данным рентгеновской дифракции, дает отклик в виде пиротока и однородной (однодоменной) поляризации во внутреннем поле (при $E=0$) [80,99]. В этих кристаллах была также обнаружена электрическая поляризация иной природы, существующая от самых низких температур до неких температур в парамагнитной области, зависящих от вида кристалла и разных для различных осей. Такая поляризация при измерении методом пиротока значительно превышала остаточную поляризацию, измеряемую в петлях гистерезиса *PUND* методом.

Обсудим теперь свойства и природу обнаруженных поляризаций. Высокотемпературная поляризация в обоих методах измерения наблюдается вдоль различных осей кристаллов и ее величины и температуры исчезновения также различаются вдоль этих осей. Таким образом, такая поляризация не обусловлена сегнетоэлектрическим упорядочением. Действительно, на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и проводимости GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 не наблюдаются характерные для сегнетоэлектрических фазовых переходов бездисперсионные максимумы выше температуры $T_C=30-40\text{K}$.

Как отмечалось выше, мы связываем высокотемпературную (при $T > T_C$) поляризацию с локальными полярными областями фазового расслоения. Фазовое расслоение типично для манганитов, включая RMn_2O_5 , содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} [6,52,54]. Оно обусловлено конечной вероятностью туннелирования e_g электронов ионов Mn^{3+} к соседним ионам Mn^{4+} (двойной обмен [51,52]). Фазовое расслоение и самоорганизация носителей зарядов (e_g электронов, перезаряжающих

пары ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}) являются энергетически выгодными процессами и приводят к формированию динамически равновесных областей фазового расслоения при балансе сильных взаимодействий. Как отмечалось выше, сильными взаимодействиями, ответственными за формирование областей фазового расслоения являются: двойной обмен, возникающий при туннелировании e_g электронов между парами ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ с интегралом переноса величиной ≈ 0.3 eV; эффект Яна-Теллера, деформирующий октаэдры вокруг ионов Mn^{3+} , появляющихся в этих октаэдрах в результате переноса e_g электронов между парами ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ (≈ 0.7 eV). Двойной обмен и эффект Яна – Теллера аккумулируют носители заряда (e_g электроны) внутри областей фазового расслоения. Кулоновское их отталкивание (≈ 1 eV) ограничивает размеры таких областей. Образование динамически равновесных областей фазового расслоения благодаря балансу сильных взаимодействий обуславливает ряд их свойств. Во-первых, области фазового расслоения существуют до высоких температур. Во-вторых, их отклик на внешние электрическое и магнитное поля зависит от величины и длительности приложенных полей. Отклик динамически равновесных областей на слабые кратковременные воздействия должен быстро релаксировать к исходному состоянию, восстанавливая новое динамически устойчивое состояние после внешнего воздействия. Это важно учитывать при измерении динамической поляризации PUND методом петель гистерезиса в виде отклика на кратковременные импульсы приложенного электрического поля, что учитывалось нами при подборе частотного режима в PUND методе измерений петель гистерезиса.

Чтобы локальные области были полярными и обладали локальным сегнетоэлектрическим упорядочением необходимо выполнение следующих условий: они должны обладать размерами, допускающими такое упорядочение; их локальная симметрия должна быть нецентросимметричной. Т.е. локальные

полярные области должны быть структурно упорядоченными иным образом по сравнению с centrosymmetric матрицей кристаллов *Pbam*, и они должны быть согласованы с исходной матрицей кристалла (так как формируются за счет самоорганизации внутри матрицы).

Полярность областей фазового расслоения в RMn_2O_5 обусловлена следующими двумя факторами. Внутри областей фазового расслоения двойной обмен, связанный с переносом e_g электронов между парами ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} , приводит к тому, что в позициях ионов Mn^{4+} (кислородных октаэдрах) оказываются Ян-Теллеровские ионы Mn^{3+} , которые деформируют эти октаэдры. В свою очередь, меньшие по размеру ионы Mn^{4+} (по сравнению с ионами Mn^{3+}) оказываются в нецентральных пятиугольных пирамидах и также добавочно их искажают. Оба эти фактора приводят к нецентросимметричности областей фазового расслоения и к их полярности. Отметим, что полярность областей фазового расслоения формируется самопроизвольно в исходной матрице благодаря конечной вероятности туннелирования e_g электронов между собственными ионами кристалла с различной валентностью, а не индуцируется внешним электрическим полем. Таким образом, локальные полярные области фазового расслоения в исходных матрицах GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 формируют суперпараэлектрическое состояние.

Ранее суперпараэлектрическое состояние отдельных наноскопических сегнетоэлектрических областей (в виде шариков) в centrosymmetric диэлектрической матрице было изучено теоретически [10]. Нами впервые такое состояние наблюдалось экспериментально в RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Bi}$) и $\text{GdCeMn}_2\text{O}_5$. Мы полагаем, что полярные области фазового расслоения нецентросимметричны и их размеры достаточны для возникновения в них сегнетоэлектрического однодоменного состояния. Они аналогичны тем сегнетоэлектрическим шарикам, расположенным в centrosymmetric диэлектрической матрице, которые изучались в [10]. В этой 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. В нашем случае они могут только расширять исходные Брэгговские пики P_{bam} симметрии. Тот факт, что в $GdMn_2O_5$, $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ и $BiMn_2O_5$ четко фиксируются расщепленные хорошо-определенные Брэгговские рефлекссы, относящиеся как к областям фазового расслоения, так и к исходной матрице кристаллов, свидетельствует о том, что условия для существования сегнетоэлектрических однодоменных локальных областей, приведенные в [10], выполняются.

В [10] 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 $\approx kT_B$. При $T > T_f$ 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. Так же в [10] было принято, что температура термического разрушения сегнетоэлектричества отдельных шариков должна быть много выше T_f . Это условие также выполняется в наших объектах исследования, т.к. полярные области фазового расслоения формируются сильными взаимодействиями и продолжают существовать выше T_f , представляя собой обычное суперпараэлектрическое состояние с подобными полярными областями, поляризации которых разориентированы кТ. Именно они приводят к расщеплению Брэгговских пиков при комнатной температуре. При этой температуре только в GdMn_2O_5 вдоль осей а и с еще существуют замороженные суперпараэлектрические состояния. Таким образом, высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия подтверждает существование локальных полярных областей при комнатной температуре.

Как отмечалось выше, при низких температурах ($T < 30 - 40$ К) области фазового расслоения в RMn_2O_5 [68–70] имеют вид одномерных сверхрешеток, состоящих из ферромагнитных слоев, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} в различных соотношениях. Эти области фазового расслоения также были полярными [101]. Для подтверждения существования локальных полярных областей при самых низких температурах мы исследовали низкотемпературные 1D сверхрешетки в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. Напомним, что в BiMn_2O_5 такие 1D сверхрешетки мало интенсивны даже при гелиевой температуре ввиду разрушения ионами Bi^{3+} зарядового упорядочения и обменных связей Mn-O (рисунок 15).

Таким образом, наблюдение низкотемпературных ферромагнитных резонансов от отдельных слоев 1D сверхрешеток в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ подтверждает существование областей фазового расслоения и при низких температурах. Низкотемпературная магнитная динамика и влияние магнитного поля на величину остаточной поляризации в GdMn_2O_5 (рисунок 39 - Рисунок 41)

свидетельствуют о том, что области фазового расслоения являются мультиферроичными.

Обсудим теперь, какую информацию об электрической поляризации локальных полярных областей фазового расслоения мы получаем при изучении этой поляризации двумя указанными выше методами (методом пиротока и *PUND* методом петель гистерезиса). Прежде всего, отметим, что приложение поля E приводит к ориентации диполей отдельных областей фазового расслоения вдоль поля. Кроме того, поле E может и трансформировать распределение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} внутри локальных областей, изменяя при этом их поляризацию. Именно эти два процесса в различной степени проявляются при измерении поляризации различными методами.

При измерении петель гистерезиса *PUND* методом, когда поле прикладывается в виде кратковременных импульсов, возникает преимущественно ориентация по полю диполей отдельных локальных областей, и в малой степени, трансформация этих областей. Напомним, что при этом длительность импульсов электрического поля и интервалов между ними подбираются таким образом, чтобы суммарный отклик поляризации полярных областей и их проводимости в первом импульсе был бы необратимым за счет поляризации. В то время как отклик на второй импульс, в который преимущественный вклад вносит проводимость, был бы замкнутым. Это позволяет измерить частично отрелаксированную внутреннюю исходную поляризацию полярных областей и полностью исключить вклад проводимости в эту поляризацию.

При измерении поляризации методом пиротока включаются все три источника поляризации. При длительном приложении поляризующего поля в широком интервале температур 5-330 К, видимо, преимущественный вклад вносит индуцирование добавочной поляризации вдоль поля. Действительно, приложение

поля E вдоль определенной оси инициирует дрейф валентных e_g электронов внутри локальной области фазового расслоения вдоль этой оси. Эти электроны перезаряжают ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} внутри областей. В результате, изменяется распределение Mn^{3+} и Mn^{4+} ионов и пространственное распределение локальных искажений, индуцируя при этом поляризацию вдоль поля E . Инерционность такого изменения состояний областей фазового расслоения дает возможность при последующем нагреве образца в поле $E=0$ получить максимум пиротока. Наряду с этим вкладом, имеются естественно вклады ориентации по полю этих трансформированных локальных полярных областей, а также проводимости. По этой причине, поляризация, полученная методом пиротока, значительно превышает поляризацию, измеренную методом петель гистерезиса и не только за счет вклада проводимости. При этом, именно остаточная поляризация петель гистерезиса дает наиболее близкую информацию о внутренней поляризации, обусловленной смещениями ионов в нецентральных областях фазового расслоения, и которая самопроизвольно возникает в исходной матрице кристалла при $E=0$. При измерении низкотемпературной поляризации сегнетоэлектрического упорядочения методом пиротока при $E=0$ мы получаем информацию о поляризации близкую к истинной, т.к. проводимости при низких температурах чрезвычайно малы и наведение поляризации полем $E=0$ за счет смещения e_g электронов минимальна.

Отметим, что имеется противоположное воздействие на поляризацию локальных полярных областей приложенных электрического E и магнитного H полей. Поле E , наклоня барьеры на границах областей, приводит к увеличению утечки части e_g электронов из этих областей и из образца в целом через внешнюю цепь конденсатора. Магнитное же поле, напротив, через двойной обмен, повышает барьеры на границах локальных областей. При этом уменьшается та утечка e_g электронов, которая определяется кТ. Как отмечалось выше, именно число и распределение e_g электронов, перезаряжающих пары ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} внутри

локальных полярных областей, определяют распределение этих ионов внутри областей, непосредственно влияя на их поляризацию. Длительное приложение электрического поля к областям фазового расслоения (в методе измерения пиротока) изменяет их поляризацию вплоть до температуры, при которой кинетическая энергия сквозных электронов становится равной высоте барьеров на границах локальных полярных областей. При этой же температуре выполняется условие $\sigma_{loc} \approx 0$. Вблизи такой температуры наблюдается максимум пиротока. Так как условия на температуры, при которых исчезает остаточная поляризация в петлях гистерезиса такие же ($\sigma_{loc} \approx 0$), то исчезновения различных по величине измеряемых поляризаций вдоль различных осей в этих двух методах, происходит вблизи одних и тех же температурах. Оба фактора (максимум пиротока и исчезновение остаточной поляризации в петлях) имитируют поведение вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. На самом деле, при этих температурах замороженное суперпараэлектрическое состояние локальных полярных областей превращается в обычное суперпараэлектрическое. Таким образом, максимумы пиротока и исчезновение остаточной поляризации в петлях гистерезиса являются необходимым, но не достаточным условием сегнетоэлектрического фазового перехода. Области локального заряда или замороженное суперпараэлектрическое состояние диэлектрических локальных полярных областей могут давать подобный отклик на приложенное электрическое поле [80].

7. Заключение

В результате проведения комплекса экспериментальных исследований магнитных и диэлектрических свойств, электрической поляризации, высокоразрешающей рентгеновской дифракции установлено, что в мультиферроиках GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 сегнетоэлектрическое упорядочение возникает лишь при температурах $T \leq T_C \approx 30 - 40$ К. При более высоких температурах вдоль всех осей кристалла сегнетоэлектрического упорядочения не было обнаружено. Одновременно, в широком интервале температур $5\text{K} < T \leq T_{\text{fr}}$, ниже неких температур $T_{\text{fr}} \gg T_C$, 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.

1. Как было установлено ранее, сегнетоэлектрическое упорядочение в RMn_2O_5 при $T \leq T_C \approx 30 - 40$ К возникает благодаря зарядовому упорядочению чередующихся вдоль оси b пар ионов $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ с ферромагнитными и антиферромагнитными ориентациями их спинов. Существенное различие величин двойного обмена (≈ 0.3 eV) между ферромагнитными парами и косвенного антиферромагнитного обмена между антиферромагнитными парами (≈ 0.01 eV) приводит к обменной стрикции, нарушающей центросимметричность решетки вдоль оси b . Это же относится и к GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 . При изучении сегнетоэлектрического упорядочения в этих мультиферроиках 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 нами было обнаружено, что приложение 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.

2. 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 них самопроизвольно формируются локальные полярные области фазового расслоения, подобно тому как это имеет место в $LaAMnO_3$ ($A = Sr, Ba, Ca$). Эти области формируются за счет конкурирующих сильных взаимодействий. Это двойной обмен, обусловленный переносом e_g электронов между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} (интеграл переноса $\approx 0.3 eV$); Ян-Теллеровское искажение решетки ($\approx 0.7 eV$) благодаря деформациям октаэдров, в которые при перезарядке ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} попадают ионы Mn^{3+} . Эти два взаимодействия приводят к аккумуляции в локальных областях фазового расслоения пар ионов $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ с ферромагнитными корреляциями и локальной проводимости перезаряжающих эти ионы e_g электронов. При этом внутри этих областей возникает конкурирующее Кулоновское отталкивание скапливающихся e_g электронов ($\approx 0.8 eV$), что ограничивает размеры и определяет форму областей фазового расслоения. В результате баланса сильных конкурирующих взаимодействий формируются динамически равновесные области фазового расслоения.
3. Внутренняя полярность областей фазового расслоения 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+} . Полярные локальные области фазового расслоения расположены внутри матрицы исходного кристалла.

4. Наличие в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 областей фазового расслоения подтверждено несколькими независимыми измерениями. Трех-кристальная высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия при комнатной температуре обнаруживает расщепление основных Брэгговских рефлексов высокого порядка на 2 узких пика, которые обусловлены наличием в кристаллах двух близких, но различающихся между собой хорошо-сформированных структур. Более интенсивный пик относится к матрице кристаллов. Менее интенсивный пик обусловлен областями фазового расслоения. В $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, в котором концентрация областей фазового расслоения выше благодаря легированию ионами Ce^{4+} , на фоне Брэгговских пиков (006) обнаружены осцилляции, независимые от межплоскостных расстояний d . Такие осцилляции характерны для 2D сверхструктур. Это указывает на то, что такие сверхструктуры формируются в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ вдоль оси c , вдоль которой имеется послойное распределение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Они представляют собой чередование слоев исходной матрицы и областей фазового расслоения. Толщины слоев $\approx 800 \text{ \AA}$. В GdMn_2O_5 и BiMn_2O_5 области фазового расслоения представляют собой изолированные области. Мы полагаем, что они имеют размер соизмеримый с толщинами слоев в 2D сверхструктурах, поскольку формируются при балансе тех же взаимодействий.
5. Было установлено, что в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 при $T \leq T_C \approx 30 - 40 \text{ K}$ наблюдаются наборы ферромагнитных резонансов, подобные тем, которые ранее были обнаружены нами в ряде других RMn_2O_5 (Eu, Er, Tb). Мы связывали эти наборы резонансов с откликом отдельных слоев 1D сверхрешеток, которые состояли из ферромагнитных чередующихся проводящих и диэлектрических слоев, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} в различных соотношениях. При низких температурах локальные области фазового расслоения представляли собой такие 1D сверхрешетки. Частоты антиферромагнитных резонансов матриц

кристаллов были на порядок выше. Таким образом, наблюдение набора ферромагнитных резонансов в изучаемых нами мультиферроиках подтверждает существование в них областей фазового расслоения и при самых низких температурах. Так как области фазового расслоения образуются при балансе сильных взаимодействий, они существуют от самых низких температур до температур выше комнатной. При комнатной температуре мы фиксируем эти области при расщеплении Брэгговских пиков, характеризующих две различные, хорошо сформированные структуры.

6. Как наличие низкотемпературного сегнетоэлектрического упорядочения вдоль оси b обменно-стрикционной природы, так и полярные области фазового расслоения, четко проявляются в температурно-частотных зависимостях диэлектрической проницаемости и проводимости. Обменно-стрикционное сегнетоэлектрическое упорядочение сопровождается бездисперсионными максимумами диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Такие максимумы наблюдаются в изучаемых нами мультиферроиках только вблизи температур Кюри ($T_C \approx 30-40$ К) низкотемпературных сегнетоэлектрических фазовых переходов. При более высоких температурах, вплоть до температур выше комнатной, аномалий диэлектрической проницаемости, характерных для сегнетоэлектрических переходов, не наблюдалось. Это свидетельствует об отсутствии однородного сегнетоэлектрического упорядочения при температурах $T > T_C$.
7. При температурах $T > 100$ К во всех изученных кристаллах, вдоль всех осей, обнаружен значительный рост диэлектрической проницаемости и проводимости, относящийся 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. Он

позволяет определить температурный интервал существования локальной проводимости и, следовательно, областей фазового расслоения.

8. Наряду с низкотемпературным сегнетоэлектрическим упорядочением вдоль оси b , впервые обнаружена электрическая поляризация иной природы, существующая от самых низких температур, вплоть до температур, значительно превышающих T_C и зависящих от ориентации осей кристаллов. Такая поляризация индуцируется локальными полярными областями фазового расслоения и была впервые нами обнаружена при исследовании петель электрической поляризации PUND методом. Мы считаем, что полярные области фазового расслоения формируют суперпараэлектрическое состояние.
9. Суперпараэлектрическое состояние наноразмерных сегнетоэлектрических областей в виде шариков в centrosymmetric диэлектрической матрице было рассмотрено в теоретической работе Glinchuk M.D. et al. [10]. Такое состояние возникает при выполнении следующих условий на размеры нанобластей и величины взаимодействий внутри них. Размеры локальных полярных областей R должны превышать критический размер для возникновения локального сегнетоэлектрического упорядочения и быть меньше корреляционного радиуса взаимодействия электродиполей. При температурах $T < T_f$, при которых тепловая энергия kT_B меньше энергии спонтанной переориентации поляризаций отдельных областей, возникает замороженное суперпараэлектрическое состояние. В таком состоянии отклик на приложенное электрическое поле E имеет вид петель электрической поляризации с остаточной поляризацией, что мы впервые и наблюдали. Мы считаем, что в нашем случае остаточная поляризация исчезала вблизи температур, когда тепловая энергия kT_f сравнивалась с высотой барьеров на границах локальных областей фазового расслоения, зависящих от ориентаций осей кристаллов.

Полученные нами свойства областей фазового расслоения и обусловленной ими поляризации согласуются с теоретически предсказанными.

10. Так как полярные локальные области содержат локальную проводимость, то электрические петли гистерезиса измерялись так называемым Positive Up Negative Down (PUND) методом, позволяющим отделить истинную внутреннюю поляризацию, обусловленную сдвигами ионов из нецентральных позиций, от паразитных вкладов проводимости. Так как в нашем случае электрическая поляризация формировалась динамически равновесными локальными областями, сформированными при балансе сильных взаимодействий, то нами применительно к этому случаю был адаптирован PUND метод, в котором подбирался частотный режим измерения, позволяющий выделить вклад динамической электрической поляризации и отсесть вклад еще более быстро релаксирующей проводимости.
11. Измерения электрической поляризации производились двумя различными методами: методом измерения пиротока и петель гистерезиса PUND методом. Первым методом измерялась статическая поляризация, вторым – динамическая. Статический метод измерения поляризации оказался очень полезным для измерения низкотемпературного сегнетоэлектрического упорядочения. Он позволил измерить без приложения электрического поля E истинную обменно-стрикционную сегнетоэлектрическую поляризацию во внутреннем поле staggered field при $T \leq T_C$. 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.

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

Список цитируемой литературы

1. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2005. Vol. 38, № 8. P. R123–R152.
2. Scott J.F. Applications of magnetoelectrics // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 11. P. 4567.
3. Schmid H. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics * // *J. Phys. Condens. Matter.* 2008. Vol. 20, № 43. P. 434201.
4. Kimura T., Lawes G., Ramirez A.P. Electric Polarization Rotation in a Hexaferrite with Long-Wavelength Magnetic Structures // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94, № 13. P. 137201.
5. Ramesh R., Spaldin N.A. Multiferroics: progress and prospects in thin films // *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6, № 1. P. 21–29.
6. Sanina V.A., Golovenchits E.I., Zalesskii V.G., Lushnikov S.G., Scheglov M.P., Gvasaliya S.N., Savvinov A., Katiyar R.S., Kawaji H., Atake T. Phase separation and charge carrier self-organization in semiconductor-multiferroic $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80, № 22. P. 224401.
7. Béa H., Gajek M., Bibes M., Barthélémy A. Spintronics with multiferroics // *J. Phys. Condens. Matter.* 2008. Vol. 20, № 43. P. 434221.
8. Ortega N., Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. Multifunctional Magnetoelectric Materials for Device Applications. 2014.
9. Balédent V., Chattopadhyay S., Fertey P., Lepetit M.B., Greenblatt M., Wanklyn B., Saouma F.O., Jang J.I., Foury-Leylekian P. Evidence for Room Temperature Electric

- Polarization in RMn_2O_5 Multiferroics // *Phys. Rev. Lett.* 2015. Vol. 114, № 11. P. 117601.
10. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Morozovska A.N. Superparaelectric phase in the ensemble of noninteracting ferroelectric nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78, № 13. P. 134107.
 11. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // *Успехи Физических Наук.* 1982. Т. 137, № 7. С. 415.
 12. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *Успехи Физических Наук.* 2012. Т. 182, № 6. С. 593.
 13. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / под ред. Леманова В.В., Смоленского Г.А. Москва: МИР, 1981. 736 с.
 14. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Москва: Наука, 1983. 240 с.
 15. Уайт Р. Квантовая теория магнетизма / под ред. Боровика-Романова А.С., Питаевского Л.П. Москва: МИР, 1985. 304 с.
 16. Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique // *J. Phys. Theor. Appl.* 1894. Vol. 3. P. 393–415.
 17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика Сплошных Сред. Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1959. 532 с.
 18. Дзялошинский И.Е. К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики.* 1959. Т. 37. С. 881–882.

19. Астров Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1960. Т. 38. С. 984.
20. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Аграновская А.И. К вопросу о сосуществовании сегнетоэлектрического и ферромагнитного состояний // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1961. Т. 25, № 11. С. 1333.
21. Боков В.А., Мыльникова И.Е., Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики-антиферромагнетики // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1962. Т. 42, № 2. С. 643–646.
22. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Крайник Н.Н. Новые сегнетоэлектрики сложного состава // Физика Твёрдого Тела. 1960. Т. 2. С. 2982–2985.
23. Смоленский Г.А., Юдин В.М., Шер Е.С., Столыпин Ю.Е. Антиферромагнитные свойства некоторых перовскитов // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1962. Т. 43, № 9. С. 877–880.
24. Hill N.A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104, № 29. P. 6694–6709.
25. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. Диэлектрическая поляризация и потери некоторых соединений сложного состава // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1958. Т. 28. С. 1491–1494.
26. Smolenskii G.A., Ioffe V.A. Communications de Colloque International de Magnetism de Grenoble (France). 1958.
27. Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics // Ferroelectrics. 1994. Vol. 162, № 1. P. 317–338.

28. Недлин Г.М. К теории фазового перехода второго рода из ферромагнитного в ферромагнитное и сегнетоэлектрическое состояние // Физика Твёрдого Тела. 1962. Т. 4, № 12. С. 3568–3574.
29. Schmid H., Freeman A.J. Magnetolectric interaction phenomena in crystals. Gordon and. London, 1975. 228 p.
30. Magnetolectric Interaction Phenomena in Crystals / ed. Fiebig M., Eremenko V. V., Chupis I.E. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004.
31. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects // Physics. 2009. Vol. 2. P. 20.
32. Ederer C., Fennie C. Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii–Moriya interaction: FeTiO₃ versus BiFeO₃ // J. Phys. Condens. Matter. 2008. Vol. 20, № 43. P. 434219.
33. Van Aken B.B., Palstra T.T.M., Filippetti A., Spaldin N.A. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃ // Nat. Mater. 2004. Vol. 3, № 3. P. 164–170.
34. Санина В.А., Сапожникова Л.М., Головенчиц Е.И., Морозов Н.В. Серия фазовых переходов в манганате европия EuMn₂O₅ // Физика Твёрдого Тела. 1988. Т. 30, № 10. С. 3015.
35. Головенчиц Е.И., Морозов Н.В., Санина В.А., Сапожникова Л.М. Корреляция магнитных и диэлектрических свойств монокристаллов EuMn₂O₅ // Физика Твёрдого Тела. 1992. Т. 34, № 1. С. 108–114.
36. Ikeda A., Kohn K. Magnetolectric effect and low-temperature phase transitions in YMn₂O₅ // Ferroelectrics. 1995. Vol. 169, № 1. P. 75–83.

37. Hur N., Park S., Sharma P.A., Ahn J.S., Guha S., Cheong S.-W. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields // *Nature*. 2004. Vol. 429, № 6990. P. 392–395.
38. Harris A.B., Kenzelmann M., Aharony A., Entin-Wohlman O. Effect of inversion symmetry on the incommensurate order in multiferroic RMn_2O_5 (R = rare earth) // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78, № 1. P. 014407.
39. Kadomtseva A.M., Krotov S.S., Popov Y.F., Vorob'ev G.P. Features of the magnetoelectric behavior of the family of multiferroics RMn_2O_5 at high magnetic fields (Review) // *Low Temp. Phys.* 2006. Vol. 32, № 8. P. 709–724.
40. Noda Y., Kimura H., Fukunaga M., Kobayashi S., Kagomiya I., Kohn K. Magnetic and ferroelectric properties of multiferroic RMn_2O_5 // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, № 43. P. 434206.
41. Radaelli P.G., Chapon L.C. A neutron diffraction study of RMn_2O_5 multiferroics // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, № 43. P. 434213.
42. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // *Nature*. 2003. Vol. 426, № 6962. P. 55–58.
43. Kimura T., Tokura Y. Magnetoelectric phase control in a magnetic system showing cycloidal/conical spin order // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, № 43, 434204.
44. Picozzi S., Yamauchi K., Sergienko I., Sen C., Sanyal B., Dagotto E. Microscopic mechanisms for improper ferroelectricity in multiferroic perovskites: a theoretical review // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, № 43. P. 434208.
45. van den Brink J., Khomskii D. Multiferroicity due to charge ordering // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, № 43. P. 434217.
46. Aliouane N., Prokhnenko O., Feyerherm R., Mostovoy M., Strempler J., Habicht K., Rule K.C., Dudzik E., Wolter A.U.B., Maljuk A., Argyriou D.N. Magnetic order and

- ferroelectricity in RMnO_3 multiferroic manganites: coupling between R- and Mn-spins // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, № 43. P. 434215.
47. Дзялошинский И.Е. Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. 1957. Т. 32. С. 1547–1562.
48. Moriya T. New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction // *Phys. Rev. Lett.* 1960. Vol. 4, № 5. P. 228–230.
49. Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 120, № 1. P. 91–98.
50. Golovenchits E., Sanina V. Magnetic and magnetoelectric dynamics in RMn_2O_5 (R = Gd and Eu) // *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. Vol. 16, № 24. P. 4325–4334.
51. de Gennes P.-G. Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 118, № 1. P. 141–154.
52. Горьков Л.П. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах // *Успехи Физических Наук*. 1998. Т. 168, № 06. С. 665–671.
53. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные полупроводники с гигантским магнитосопротивлением // *Успехи Физических Наук*. 1996. Т. 166, № 8. С. 833–858.
54. Каган М.Ю., Кугель К.И. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах // *Успехи Физических Наук*. 2001. Т. 171, № 6. С. 577.
55. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. Москва: Наука, 1979. 416 с.
56. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. 2-е изд. / под ред. Коломийца Б.Т. Москва: МИР, 1982. 368 с.

57. Стрельцов С.В., Хомский Д.И. Орбитальная физика в соединениях переходных металлов: новые тенденции // Успехи Физических Наук. 2017. Т. 187, № 11. С. 1205–1235.
58. Электроны в неупорядоченных средах. / под ред. Гантмахера, В. Ф. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 176 с.
59. Ortix C., Lorenzana J., Di Castro C. Coulomb-Frustrated Phase Separation Phase Diagram in Systems with Short-Range Negative Compressibility // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100, № 24. P. 246402.
60. Ortix C., Lorenzana J., Di Castro C. Coarse grained models in Coulomb frustrated phase separation // J. Phys. Condens. Matter. 2008. Vol. 20, № 43. P. 434229.
61. Kugel K.I., Rakhmanov A.L., Sboychakov A.O., Kusmartsev F. V, Poccia N., Bianconi A. A two-band model for the phase separation induced by the chemical mismatch pressure in different cuprate superconductors // Supercond. Sci. Technol. 2009. Vol. 22, № 1. P. 014007.
62. Wirth S., Rößler S., Ernst S., Padmanabhan B., Bhat H.L., Elizabeth S., Steglich F. Density of states and spatially inhomogeneous conductance near the metal–insulator transition in Pr_{0.68}Pb_{0.32}MnO₃ single crystals // J. Phys. Condens. Matter. 2008. Vol. 20, № 43. P. 434231.
63. Mercone S., Wahl A., Pautrat A., Pollet M., Simon C. Anomaly in the dielectric response at the charge-orbital-ordering transition of Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69, № 17. P. 174433.
64. Efremov D.V., van den Brink J., Khomskii D.I. Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites // Nat. Mater. 2004. Vol. 3, № 12. P. 853–856.

65. Sanina V.A., Golovenchits E.I., Zalesskii V.G., Scheglov M.P. Magnetic properties of multiferroics–semiconductors $\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ // J. Phys. Condens. Matter. 2011. Vol. 23, № 45. P. 456003.
66. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифракция и топография / под ред. Шульпиной И.Л. Санкт-Петербург: Наука, 2002. 256 с.
67. Гуревич А.Г., Мелков Г.А. Магнитные колебания и волны. Москва: Наука, 1994. 462 с.
68. Головенчиц Е.И., Санина В.А., Залесский В.Г. Спин-волновые резонансы в мультиферроиках $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и EuMn_2O_5 // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95, № 7. С. 429–434.
69. Sanina V.A., Golovenchits E.I., Zalesskii V.G. Spin-wave excitations in superlattices self-assembled in multiferroic single crystals // J. Phys. Condens. Matter. 2012. Vol. 24, № 34. P. 346002.
70. Санина В.А., Ханнанов Б.Х., Головенчиц Е.И. Магнитная динамика областей фазового расслоения в мультиферроиках GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ // Физика Твёрдого Тела. 2017. Т. 59, № 10. С. 1932.
71. Landsberg G., Mandelstam L. Über die Lichtzerstreuung in Kristallen // Zeitschrift für Phys. 1928. Vol. 50, № 11–12. P. 769–780.
72. Рассеяние света в твердых телах / под ред. Кардона М. Москва: МИР, 1979. 392 с.
73. García-Flores A.F., Granado E., Martinho H., Urbano R.R., Rettori C., Golovenchits E.I., Sanina V.A., Oseroff S.B., Park S., Cheong S.-W. Anomalous phonon shifts in the paramagnetic phase of multiferroic RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Bi}, \text{Eu}, \text{Dy}$): Possible manifestations of unconventional magnetic correlations // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73, № 10. P. 104411.

74. Lee N., Vecchini C., Choi Y.J., Chapon L.C., Bombardi A., Radaelli P.G., Cheong S.-W. Giant Tunability of Ferroelectric Polarization in GdMn_2O_5 // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 110, № 13. P. 137203.
75. Головенчиц Е.И., Санина В.А., Бабинский А.В. Магнитные и структурные корреляции в кристаллах EuMn_2O_5 и BiMn_2O_5 в парамагнитной области // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики.* 1997. Т. 112, № 1. С. 284.
76. Granado E., Eleotério M.S., García-Flores A.F., Souza J.A., Golovenchits E.I., Sanina V.A. Magnetoelastic and thermal effects in the BiMn_2O_5 lattice: a high-resolution x-ray diffraction study // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 13. P. 134101.
77. Liu Q., Sallagoity D., Josse M., Toulemonde O. On the Anomalous Magnetic Behavior and the Multiferroic Properties in BiMn_2O_5 // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 14. P. 7853–7861.
78. Меньшенин В.В. Магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения в оксиде BiMn_2O_5 // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики.* 2016. Т. 149, № 1. С. 165.
79. Sanina V.A., Golovenchits E.I., Khannanov B.K., Scheglov M.P., Zalesskii V.G. Temperature evolution of polar states in GdMn_2O_5 and $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ // *Письма в ЖЭТФ.* 2014. Т. 100, № 6. С. 451–456.
80. Санина В.А., Ханнанов Б.Х., Головенчиц Е.И., Щеглов М.П. Замороженное суперпараэлектрическое состояние локальных полярных областей в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ // *Физика Твёрдого Тела.* 2018. Т. 60, № 3. С. 531–542.
81. Scott J.F., Kammerdiner L., Parris M., Traynor S., Ottenbacher V., Shawabkeh A., Oliver W.F. Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64, № 2. P. 787–792.

82. Fukunaga M., Noda Y. New Technique for Measuring Ferroelectric and Antiferroelectric Hysteresis Loops // *J. Phys. Soc. Japan.* 2008. Vol. 77, № 6. P. 064706.
83. Feng S.M., Chai Y.S., Zhu J.L., Manivannan N., Oh Y.S., Wang L.J., Yang Y.S., Jin C.Q., Kim K.H. Determination of the intrinsic ferroelectric polarization in orthorhombic HoMnO_3 // *New J. Phys.* 2010. Vol. 12, № 7. P. 073006.
84. Powder Diffraction File. Swarthmore: INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA, 1987.
85. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Москва: «Химия», 1982. 208 с.
86. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
87. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики, т. VIII Электродинамика сплошных сред. 2-е изд. Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. 621 с.
88. Головнин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В., Педько Б.Б., Мовчинова А.А. Мир материалов и технологий. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. Москва: Техносфера, 2016. 272 с.
89. Long A.R. Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors // *Adv. Phys.* 1982. Vol. 31, № 5. P. 553–637.
90. Sawyer C.B., Tower C.H. Rochelle Salt as a Dielectric // *Phys. Rev.* 1930. Vol. 35, № 3. P. 269–273.

91. Khannanov B.K., Sanina V.A., Golovenchits E.I., Scheglov M.P. Room-temperature electric polarization induced by phase separation in multiferroic GdMn₂O₅ // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103, № 4. С. 274–279.
92. Khannanov B.K., Sanina V.A., Golovenchits E.I., Scheglov M.P. Electric polarization induced by phase separation in magnetically ordered and paramagnetic states of RMn₂O₅ (R=Gd, Bi) // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 421. P. 326–335.
93. Friedrich W., Knipping P., Laue M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen // Ann. Phys. 1913. Vol. 346, № 10. P. 971–988.
94. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Издательство московского университета, 1964. 492 с.
95. Китайгородский А.И. Теория структурного анализа. АН СССР, 1957. 284 с.
96. М.А. Кривоглаз Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1983. 408 с.
97. Итоги науки: Физико-математические науки (Том 4). Антиферромагнетизм и ферриты / под ред. Дорфмана Я.Г. Изд-во Академии наук СССР, 1962. 214 с.
98. Туров Е.А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М.: Изд. АН СССР, 1963. 223 с.
99. Khannanov B.K., Golovenchits E.I., Sanina V.A. Giant polarization and magnetic dynamics in GdMn₂O₅ // J. Phys. Conf. Ser. 2014. Vol. 572. P. 012046.
100. Muñoz A., Alonso J.A., Casais M.T., Martínez-Lope M.J., Martínez J.L., Fernández-Díaz M.T. Magnetic structure and properties of BiMn₂O₅ oxide: A neutron diffraction study // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65, № 14. P. 144423.
101. Sanina V.A., Golovenchits E.I., Zalesskii V.G., Khannanov B.K. Common features of low-temperature spin–charge separation and superlattice formation in multiferroic

manganites and antiferromagnetic cuprates // J. Phys. Condens. Matter. 2013. Vol. 25, № 33. P. 336001.