

Обнаружение электрической поляризации в монокристаллах $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$)

А. М. Кадомцева¹⁾, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, В. Ю. Иванов⁺, А. А. Мухин⁺, А. М. Балбашов*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

⁺ Институт общей физики РАН, 119991 Москва, Россия

* Московский энергетический институт, 105835 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 сентября 2005 г.

В монокристаллах $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$) обнаружено изменение электрической поляризации ($\Delta P \sim 100$ мкКл/м²) при подавлении магнитным полем зарядово-упорядоченного спин-стекольного состояния и переходе в ферромагнитную проводящую фазу ($H_{\text{сг}} \sim 100$ кЭ при 4.5 К). Переход сопровождается также скачком намагниченности и магнитострикции. Зависимость знака индуцированной поляризации от полярности электрического поля, в котором происходило предварительное охлаждение образца, свидетельствует о существовании в системе спонтанной электрической поляризации. Эффект является максимальным при $x = 0.5$ и уменьшается более чем на порядок с ростом x до 0.7. Обнаруженное явление может быть связано с предсказанными недавно (Nature materials **3**, 853 (2004)) новыми нецентросимметричными структурами в манганитах ($x \sim 0.5$), обладающими электрическим дипольным моментом, в которых при зарядовом и орбитальном упорядочении e_g электроны локализуются не на одном из ионов марганца, а распределены между соседними ионами, образуя упорядоченную димерную структуру.

PACS: 75.80.+q

Введение. Редкоземельные (R) манганиты RMnO_3 с ромбически искаженной структурой перовскита (пространственная группа $Pbnm$) хорошо известны как родоначальники соединений, в которых при допировании ионами Sr^{2+} , Ca^{2+} наблюдается эффект колоссального магнитосопротивления и другие интересные явления, связанные с сильным взаимодействием спиновых, орбитальных, зарядовых и решеточных степеней свободы (см., например, [1]). В последнее время были выявлены новые свойства манганитов RMnO_3 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), обусловленные появлением в них спонтанной электрической поляризации в области существования модулированных спиновых структур [2–4], которые возникают из-за фрустрации обменных взаимодействий при уменьшении ионного радиуса редкоземельного иона R. Что касается легированных манганитов, то вопрос о существовании в них состояний с электрической поляризацией является открытым, хотя предпосылки для этого явно имеются, связанные, например, с обнаружением диэлектрической аномалии в $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [5] или нового типа зарядового упорядочения с локализацией e_g -электрона в центре связи Mn–O–Mn (зеннеровский

полярон) в $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [6]. Возможность существования последнего обсуждалась и подтверждена в теоретических работах [7–9]. Недавно в работе [10] теоретически показано, что в легированных манганитах $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x \sim 0.5$ возможно существование не только зеннеровских поляронов и классической антиферромагнитной структуры SE-типа с зарядовым и орбитальным упорядочением разновалентных ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, но и более сложных структур, в которых e_g -электроны распределены, причем несимметрично, между соседними ионами марганца, образуя упорядоченную димерную структуру с электрическим дипольным моментом. При таком характере зарядового упорядочения исчезает центр симметрии системы и возможно появление спонтанной электрической поляризации.

В настоящей работе осуществлен поиск электрической поляризации в монокристаллах $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$) и установлено ее существование в этой системе. Ранее проведенные исследования магнитных, магнитоупругих и проводящих свойств поликристаллических образцов $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ выявили существование в нем зарядового упорядочения при температурах ниже $T \sim 90$ К, которое при $T \leq 42$ К сосуществует с состоянием спинового кластерного стекла [11, 12].

¹⁾ e-mail: Kadomt@plms.phys.msu.ru

Отсутствие дальнего магнитного порядка подтверждено нейтронно-дифракционными исследованиями [11]. Для этого состава в области низких температур обнаружен эффект колоссального магнитосопротивления в магнитном поле до 150 кЭ [11], связанный с подавлением зарядового упорядочения и индуцированным полем переходом металл – диэлектрик.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Монокристаллы системы $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$) были выращены методом зонной плавки с оптическим нагревом. Проводилось комплексное исследование магнитных, проводящих, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств данных составов в постоянных (до 12 кЭ) и импульсных (до 250 кЭ) магнитных полях в температурном интервале 4.2–300 К.

Магнитные измерения подтвердили отсутствие спонтанной намагниченности во всех исследуемых составах. Температурная зависимость электросопротивления (рис.1) имела термоактивационный харак-

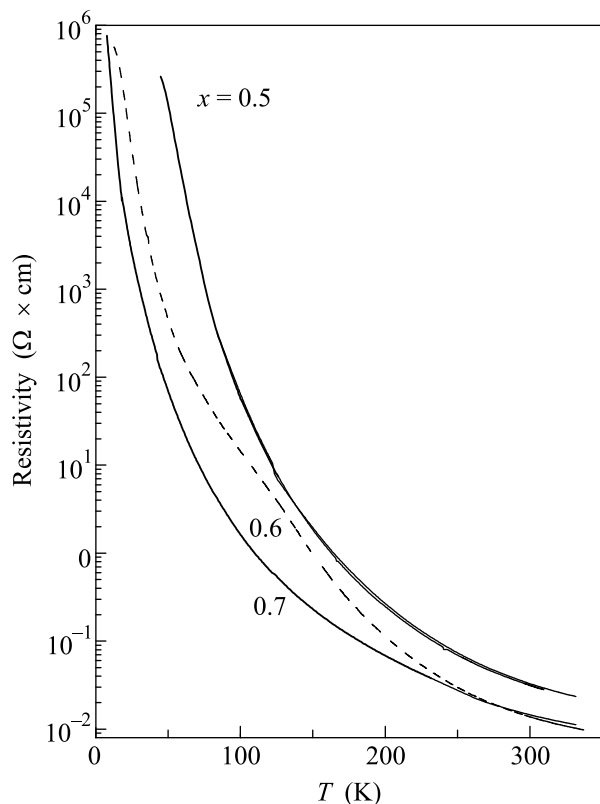


Рис.1. Температурные зависимости электросопротивления монокристаллов $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$)

тер без каких-либо характерных аномалий при зарядовом упорядочении при $T_{CO} \sim 90$ К в полном соответствии с данными на поликристаллах для $x = 0.5$ [11], хотя величина сопротивления оказалась пример-

но на порядок меньше, чем в поликристаллах, по-видимому, из-за присутствия в последних вклада от межзеренных границ.

На рис.2 представлены кривые намагничивания монокристалла $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Как видно из ри-

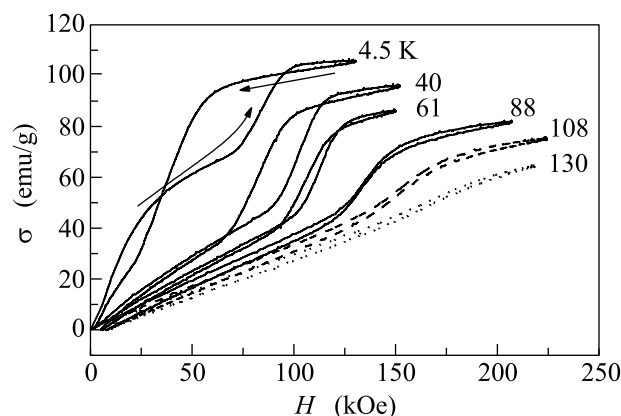


Рис.2. Кривые намагничивания $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ при разных температурах

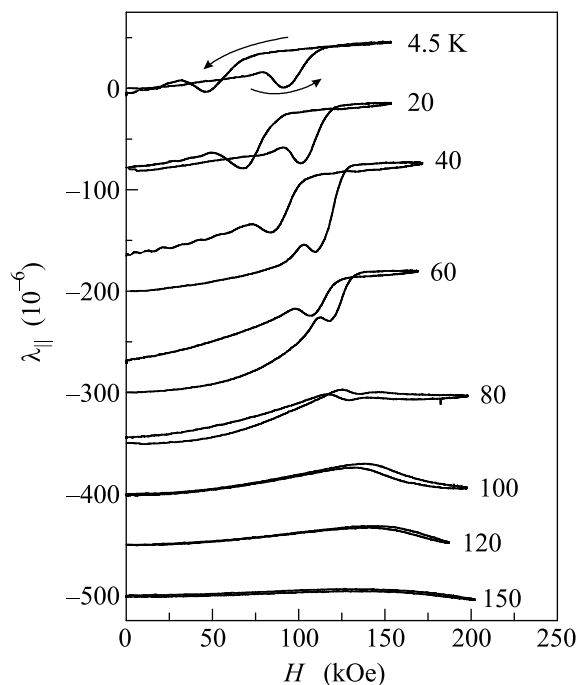


Рис.3. Полевые зависимости магнитоэлектричества, измеренные вдоль оси роста монокристалла $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Для наглядности кривые смещены по оси ординат

сунка, в области низких температур при $H_{cr} \sim 100$ кЭ намагниченность скачком возрастает, что связано с подавлением зарядового упорядочения и переходом I рода в ферромагнитное состояние, которое, согласно [11], является также проводящим. Отметим за-

метный гистерезис при фазовом переходе, который является максимальным при низких температурах и резко уменьшается с ростом T . Данный переход сопровождается также аномалиями продольной магнитострикции (рис.3), которые наблюдаются при том же значении порогового поля, при котором происходит резкое возрастание намагниченности (рис.2) и уменьшение электросопротивления (по данным [11]) на несколько порядков. Все это свидетельствует о сильной спин-зарядо-решеточной корреляции в исследуемой системе.

Принципиальным результатом было обнаружение вблизи порогового поля резкого изменения электрической поляризации $\Delta P(H)$ (рис.4). При этом ока-

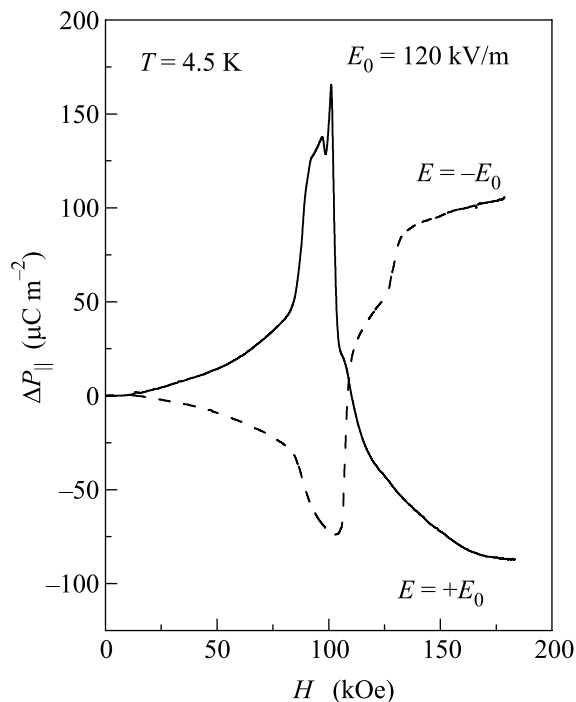


Рис.4. Полевые зависимости поляризации монокристалла $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ вдоль оси роста при $T = 4.5$ K, измеренные после предварительного охлаждения в электрическом поле $E = \pm E_0$

залось, что знак поляризации зависит от полярности электрического поля $E = \pm 120$ кВ/м, в котором происходило предварительное охлаждение образца, что свидетельствует о существовании в системе спонтанной электрической поляризации. Наблюдаемое после скачкообразного возрастания поляризации при H_{cr} ее резкое уменьшение связано с тем, что при переходе кристалла из диэлектрического состояния в проводящее происходит утечка через образец индуцированного заряда с металлизированных обкладок, приложенных к образцу, вызывая на кривой $\Delta P(H)$ рез-

кое уменьшение индуцированной поляризации при $H \geq H_{cr}$.

В $Gd_{0.4}Sr_{0.6}MnO_3$, для которого в литературе отсутствуют данные о магнитных и электрических свойствах, также наблюдалось сильное возрастание электрической поляризации $\Delta P(H)$ в магнитном поле ~ 75 кЭ с последующим спадом при дальнейшем возрастании поля (рис.5а). В этом случае зависимость $\Delta P(H)$ является более плавной и размытой, а максимальное значение $\Delta P(H)$ меньше, чем для состава $x = 0.5$. При увеличении концентрации ионов Sr в составе $Gd_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$ также наблюдалась куполообразная зависимость $\Delta P(H)$ (рис.5б), но величина индуцированной магнитным полем электрической поляризации существенно уменьшалась и достигала максимума в магнитном поле ~ 25 кЭ. Наблюдаемая в обоих составах смена знака электрической поляризации при изменении поляризации электрического поля, в котором охлаждался кристалл, также свидетельствует о наличии в этих составах спонтанной электрической поляризации, которая, однако, быстро уменьшается с ростом x .

Обнаруженная в $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ электрическая поляризация может быть связана с существованием в этой системе нового типа зарядового и орбитального упорядочения, предсказанного недавно в [10], в котором e_g -электроны локализованы не на одном из ионов марганца, как в классической структуре SE-типа с чередующимися разновалентными ионами Mn^{3+}/Mn^{4+} , а несимметрично распределены между соседними ионами. Такая структура состоит из упорядоченных димеров ионов марганца и имеет отличный от нуля электрический дипольный момент. Хотя основным состоянием спиновой системы в этой модели является антиферромагнитное упорядочение, что не соответствует спинстеклольному кластерному основному состоянию исследованной системы $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \sim 0.5$), можно предположить, что принципиальные черты нового типа зарядово-орбитального упорядочения, связанного с отличной от нуля поляризацией, сохранятся в $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить существование спонтанной электрической поляризации в системе $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$, которая проявляется при индуцированном магнитным полем переходе из зарядово-упорядоченного спинстеклольного состояния в ферромагнитную проводящую фазу и может быть обусловлена существованием нового типа зарядового и орбитального упорядочения предсказанного в работе [10].

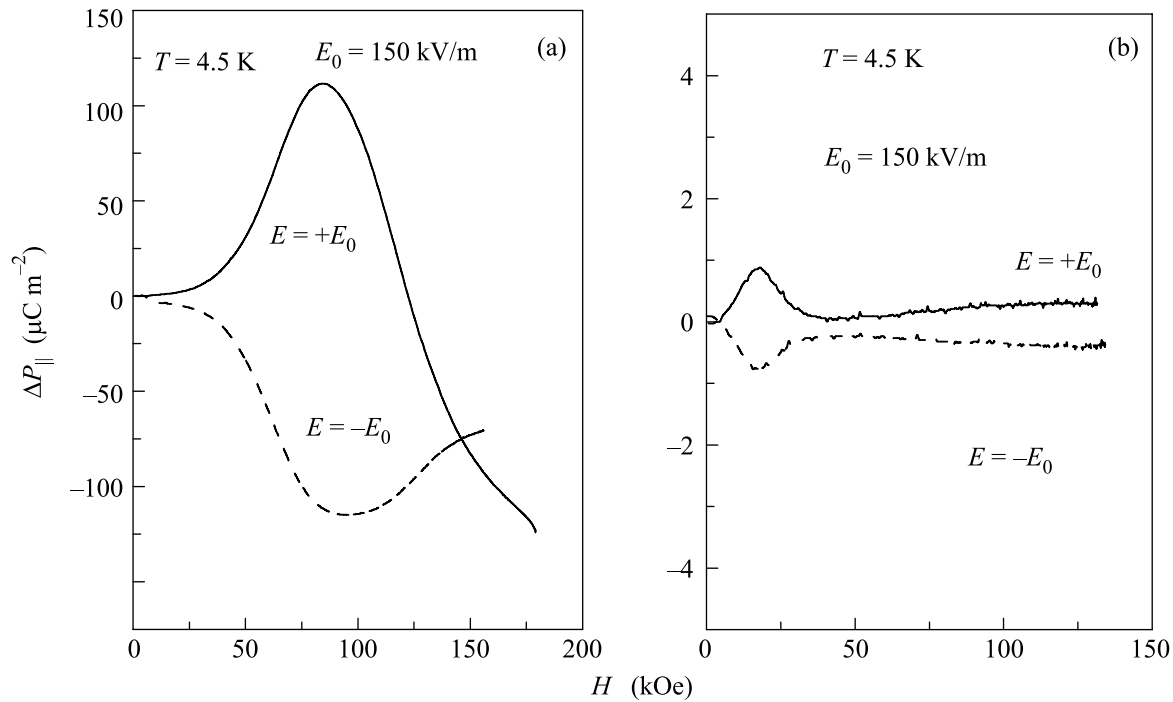


Рис.5. Полевые зависимости поляризации монокристалла $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ (a) и $\text{Gd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ (b) при $T = 4.5$ K, измеренные после предварительного охлаждения в электрическом поле $E = \pm E_0$

Авторы выражают благодарность Д. И. Хомскому за плодотворное обсуждение результатов данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (# 03-02-16445, # 04-02-81046-Bel2004).

1. M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
2. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., *Nature* **426**, 55 (2003).
3. T. Goto, T. Kimura, G. Lawes et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
4. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., *Письма в ЖЭТФ* **81**, 22 (2005).

5. X. Hong, A. Posadas, A. Lin, and C. H. Ahn, *Phys. Rev. B* **68**, 134415 (2003).
6. A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 97205 (2002).
7. V. Ferrari, M. Towler, and P. B. Littlewood, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227202 (2003).
8. G. Zheng and C. H. Patterson, *Phys. Rev. B* **67**, 220404 (2003).
9. В. С. Шахматов, Н. М. Плакида, Н. С. Тончев, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 18 (2003).
10. D. V. Efremov, J. Van den Brink, and D. I. Khomskii, *Nature materials* **3**, 853 (2004); *cond-mat/0306651* (2003).
11. B. Garsia-Landa, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra et al., *J. Appl. Phys.* **83**, 7664 (1998).
12. T. Terai, T. Sasaki, T. Kakeshita et al., *Phys. Rev. B* **61**, 3488 (2000).