

Индукцированный магнитным полем фазовый переход в мультиферроике $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_{3+\delta}$

Е. И. Головенчиц¹⁾, В. А. Санина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 6 июля 2006 г.

Проведено исследование влияния магнитного поля на диэлектрические свойства монокристаллов $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_{3+\delta}$. Показано, что состояние кристалла при температурах 5–440 К является неоднородным и представляет собой сосуществование ограниченных областей полярных и, одновременно, спиновых корреляций. При температуре $T \simeq 180$ К (в отсутствие магнитного поля) и при $T \simeq 225$ К (после приложения магнитного поля) обнаружен фазовый переход, в результате которого существенно изменяется характер неоднородного состояния кристалла. В высокотемпературной фазе имеются крупные диэлектрические области, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 10^5$), и проводящие тонкие слои на границах этих областей. Магнитное поле оказывает существенное влияние на состояние как низкотемпературной, так и высокотемпературной фаз кристалла, сдвигая температуру фазового перехода между ними, а также приводит к добавочному фазовому переходу при $T \simeq 441$ К.

PACS: 75.47.Lx, 76.50.+g, 77.80.–e

В работе [1] сообщалось об обнаружении состояния с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 10^5$) при температурах выше 165 К в монокристаллах $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_{3+\delta}$. Эти кристаллы при комнатной температуре имеют симметрию ромбического перовскита с пространственной группой $Pnma$ (62) и параметрами ячейки $a = 5.321$, $b = 5.858$, $c = 7.429$ Å. $Tb_{(1-x)}Bi_xMnO_{3+\delta}$ является твердым раствором исходных соединений $TbMnO_3$ и $BiMnO_3$. Последнее представляет собой мультиферроик с ферромагнитной температурой Кюри $T_C = 105$ К и ферроэлектрической $T_C = 750$ – 800 К и обладает моноклинной структурой с пр. гр. $C2$ [2]. $TbMnO_3$ имеет структуру ромбически искаженного перовскита (пр. гр. $Pbnm$) и также является мультиферроиком с магнитным и ферроэлектрическим упорядочениями при температурах 40 и 30 К, соответственно [3]. Выращивая кристаллы твердых растворов $Tb_{(1-x)}Bi_xMnO_3$, мы надеялись при малых значениях x получить мультиферроики со структурой перовскита, у которых температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений окажутся достаточно близки и выше, чем в $TbMnO_3$.

Из-за случайного распределения ионов Tb^{3+} и Bi^{3+} с разными по величине ионными радиусами 1.18 и 1.24 Å [4], соответственно, а также ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} с различными искажениями окружающих их октаэдров в $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_{3+\delta}$ возникает неоднородное состояние, в котором сосуществуют области

полярных корреляций различного масштаба. Мы полагаем, что в этих областях имеются также и корреляции спинов ионов марганца. $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_{3+\delta}$ содержит некоторое количество ионов Mn^{4+} на фоне основных ионов Mn^{3+} и, соответственно, избыток ионов O^{2-} ($\delta \simeq 0.005$). Таким образом, в кристалле имеются носители заряда на фоне неоднородного полярного состояния. При $T \simeq 180$ К происходит самоорганизация носителей заряда, которые концентрируются в тонких слоях на границах полярных областей. При $T \geq 165$ К возникает состояние с высокой диэлектрической проницаемостью (при частотах ниже 10 кГц) [1].

В настоящей работе изучены состояние кристалла при температурах 5–500 К, корреляции между проводимостью и поляризуемостью кристалла и влияние внешнего магнитного поля на эти характеристики. Оказалось, что магнитное поле сильно влияет на состояние кристалла как при температурах ниже 180 К, так и в высокотемпературной фазе. Магнитное поле сдвигает температуру фазового перехода в состояние с высокой диэлектрической проницаемостью до 225 К, а также индуцирует добавочный фазовый переход при $T \simeq 441$ К. Измерения емкости, сопротивления и индуктивности проводились с помощью моста LCR – 819. Геометрия конденсатора, представляющего собой пластинку с напыленными из золота электродами, определялась естественной огранкой кристаллов. Они представляли собой параллелепипеды с характерными размерами $(4-5) \times (1.5-2) \times (0.5-0.8)$ мм. Ось b кристал-

¹⁾e-mail: e.golovenchits@mail.ioffe.ru

ла ориентирована вдоль направления максимального размера кристалла. Переменное электрическое поле и постоянное магнитное поле (величиной до 7 Тл) прикладывались вдоль направлений [101] кристалла.

Как видно из рис.1, при температурах $T < 160$ К емкость мала и практически не зависит от темпера-

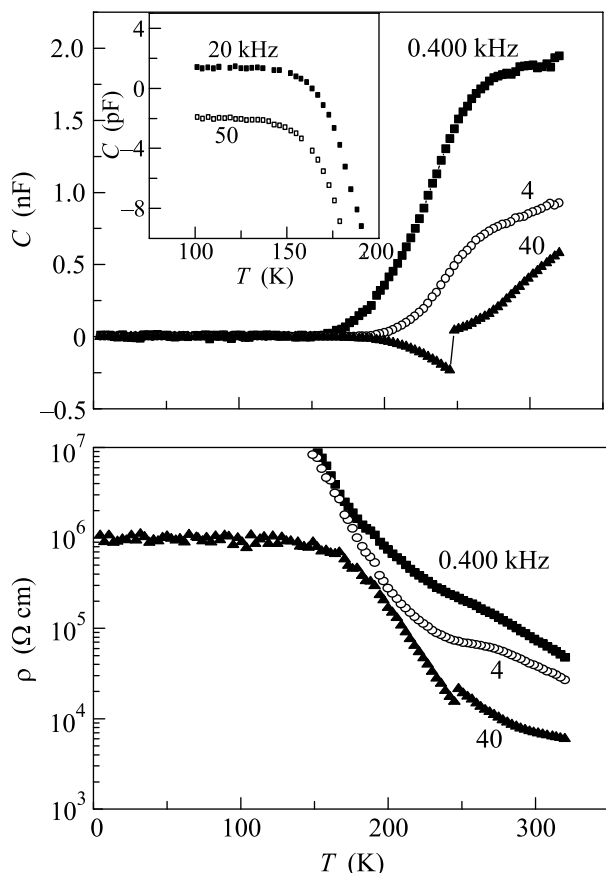


Рис.1. Температурная зависимость емкости (C , нФ) и удельного сопротивления (ρ , Ом·см) для ряда характерных частот (в кГц), указанных на кривых. На вставке: Температурная зависимость емкости (C , пФ) в низкотемпературной фазе в более крупном масштабе

туры. При этом имеется частотная дисперсия величины емкости в пределах 3 пФ– 0 в частотном интервале 12 Гц– 50 кГц ($\epsilon \simeq 130-0$). Величина диэлектрической проницаемости при низких частотах больше, чем можно было бы ожидать для неполярного диэлектрика, и близка к нулю при частотах выше 40 кГц. В этой же области температур наблюдается сильная дисперсия удельного сопротивления – чем выше частота, тем меньше. При этом величины также не зависят от температуры.

При температурах $T \geq 180$ К происходит резкое изменение состояния кристалла. Наблюдается уменьшение удельного сопротивления и нараста-

ние емкости (диэлектрической проницаемости). При этом имеется частотная дисперсия для температур начала резкого нарастания емкости (см. рис.1, а также рис.1 и рис.2 в [1]). При низких частотах ем-

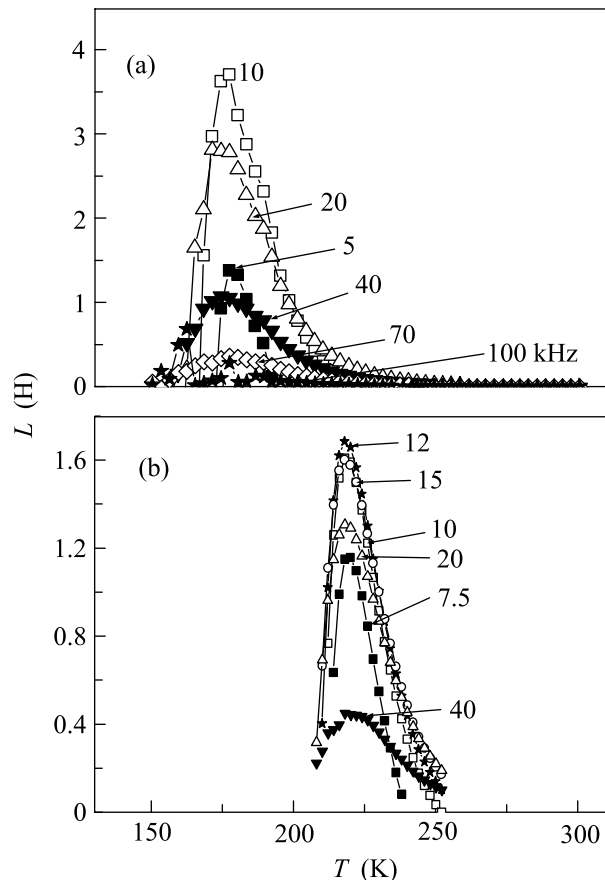


Рис.2. Температурная зависимость индуктивности (L , Гн) для ряда частот (в кГц), указанных на кривых: (а) относится к исходному состоянию кристалла до приложения магнитного поля; (б) относится к случаю нагрева образца после приложения и снятия при $T = 5$ К магнитного поля $H = 6$ Тл

кость нарастает до единиц нанофарад ($\epsilon \sim 10^5$), а при частотах выше 10 кГц, напротив, наблюдается “замораживание” низкотемпературных значений емкости вплоть до температур $240-280$ К, в зависимости от частоты. При неких температурах в указанном диапазоне происходит скачкообразное нарастание емкости и сопротивления кристалла – чем выше частота, тем температура скачка ближе к 240 К (см. рис.1, а также рис.1 и рис.2 в [1]). В интервале температур от $T \simeq 150$ К и до температур описанных выше скачков при частотах выше 5 кГц наблюдается индуктивный отклик кристалла с максимумом индуктивности L при $T \simeq 180$ К (см. рис.2а). В отличие от емкостного отклика кристалла для температуры максимума ин-

дуктивности не наблюдается частотной дисперсии. От частоты зависят лишь величина индуктивности в максимуме и интервал температур существования индуктивного отклика.

Анализ состояния кристалла, возникающего при $T \geq 180$ К, проведенный в [1], показал, что это состояние можно характеризовать как электродипольное стекло или Random Field (RF) – ферроэлектрическое состояние. При этом имеет место максимум плотности состояний при $T \simeq 165$ К, выполняется закон Аррениуса с характерной величиной поляризационного активационного барьера $E_{\text{Арол}} = 0.275$ эВ.

Заметим, что дисперсия диэлектрической проницаемости и проводимости при температурах ниже 150 К свидетельствует о наличии неоднородного состояния кристалла и о сосуществовании локальных областей дипольных корреляций различного масштаба уже при самых низких температурах, хотя это состояние по своим количественным характеристикам отличается от состояния, возникающего при $T \geq 165$ К.

В кристаллах со случайным потенциалом в решетке и в стеклах ac -проводимость (σ_{ac}) характеризует локальные диэлектрические потери, и лишь dc -проводимость описывает сквозную проводимость [5]. Независимость от температуры удельного сопротивления при $T \leq 150$ К свидетельствует о механизме квантово-механического туннелирования носителей заряда при этих температурах. Смещение зарядов при этом происходит на малые масштабы внутри ограниченных областей со структурными корреляциями. С ростом температуры выше 150 К вероятности туннелирования носителей заряда и прыжковой проводимости сравниваются, а при дальнейшем росте температуры начинает преобладать сначала прыжковая, а затем и зонная проводимость (последняя – при температурах выше 320 К, см. рис.3). При этом увеличивается масштаб смещения носителей заряда и возможно их пространственное перераспределение в решетке с неоднородным полярным состоянием. Такое перераспределение зарядов скорее всего ответственно за расслоение кристалла на две фазы, различающиеся масштабами областей полярных корреляций и имеющие качественно отличные свойства. В крупных областях, дающих отклик на частотах ниже 5–10 кГц, резко возрастает диэлектрическая проницаемость (до величин порядка 10^5). При этом малая величина проводимости ($\sigma \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ (Ом·см) $^{-1}$) сохраняется вплоть до $T \sim 300$ К. В мелких областях, дающих отклик на частотах выше 10 кГц, представляющих собой, скорее всего, тонкие границы между полярными областями, возникают проводящие со-

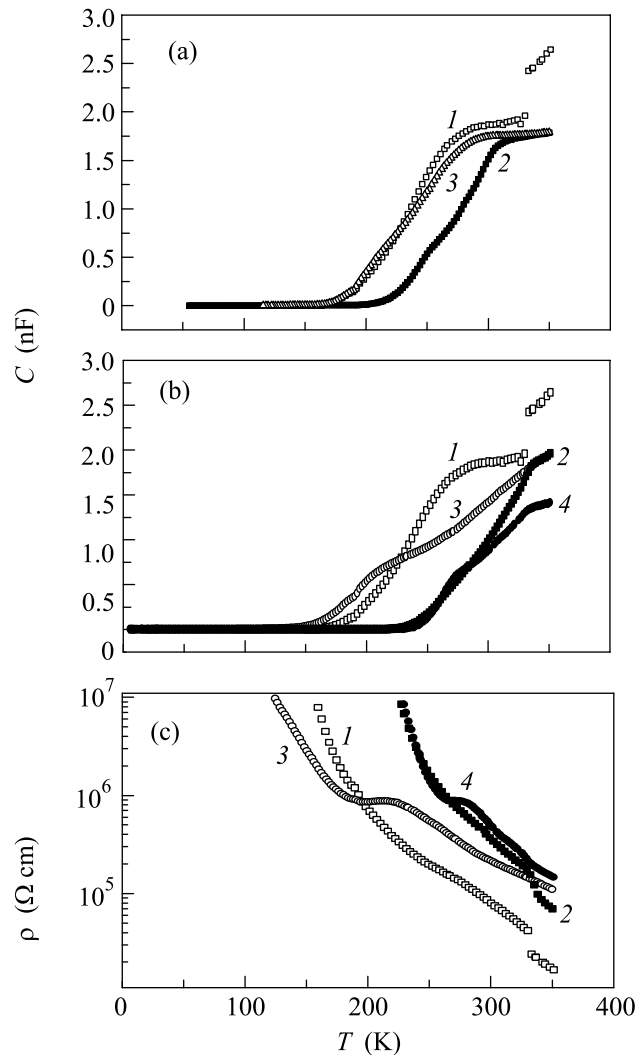


Рис.3. Температурная зависимость емкости (а) и (б) и удельного сопротивления (с) для исходного состояния образца без магнитного поля и после приложения поля. Скачки емкости и сопротивления на кривой 1 вблизи 320 К обусловлены переходом от режима прыжковой к зонной проводимости. Частота 500 Гц. Все подробности в тексте

стояния, дающие индуктивный отклик (см. рис.2а), что говорит об определяющей роли “медленных” смещений зарядов в этих областях кристалла. Отметим, что отсутствие частотной дисперсии для температуры максимума индуктивности при $T \simeq 180$ К свидетельствует о том, что изменение состояния носителей заряда происходит фазовым переходом при этой температуре. Скорее всего переход обусловлен скачкообразным перераспределением носителей заряда (их самоорганизацией) в исходно существующей неоднородной полярной среде и является определяющим фактором для фазового расслоения кристалла, возникающего при $T \geq 180$ К.

При низких температурах, $T \leq 150$ К, при преобладании механизма туннелирования носителей заряда имеется более однородное распределение зарядов на фоне неоднородного состояния решетки, чем при высоких температурах. Хотя и в этой области температур также имеется тенденция концентрации зарядов вблизи тонких границ, разделяющих полярные области, что и приводит к уменьшению емкости и сопротивления при высоких частотах.

Фазовое расслоение кристалла на диэлектрическую и проводящую фазы, возникающее при $T \geq 180$ К, в некоторых своих чертах подобно фазовому расслоению вблизи фазового перехода металл – диэлектрик в манганитах с колоссальным магнитосопротивлением (КМС) [6, 7]. Мы изучили влияние магнитного поля на сопротивление и емкость кристалла. Оказалось, что магнитное поле существенно влияет на эти характеристики как в низкотемпературной

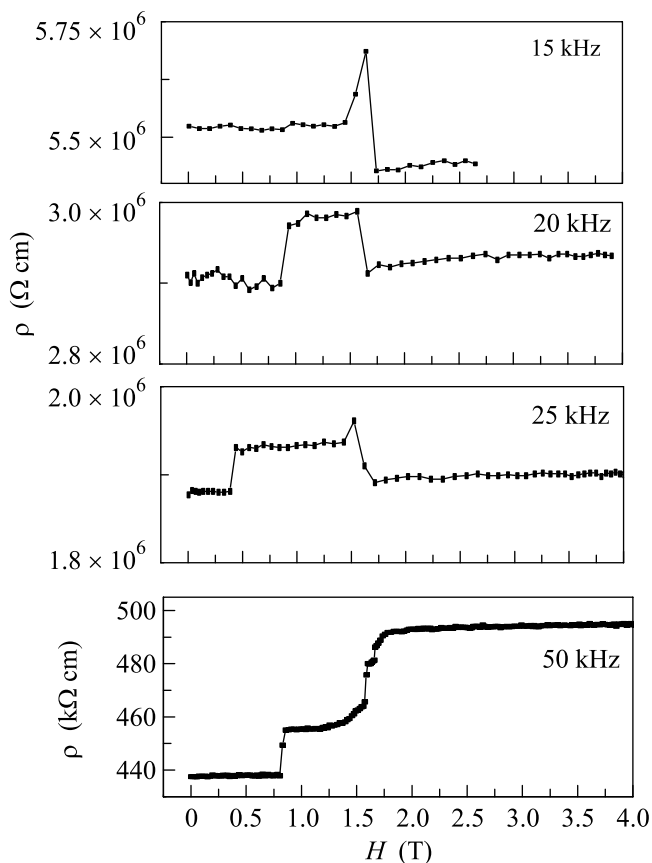


Рис.4. Зависимости от магнитного поля удельного сопротивления ($\Omega \cdot \text{см}$) для частот 15, 20 и 25 кГц, и ($\text{k}\Omega \cdot \text{см}$) для 50 кГц. Температура $T = 5$ К

(см. рис.4), так и высокотемпературной (см. рис.2б, рис.3 и рис.5) фазах кристалла.

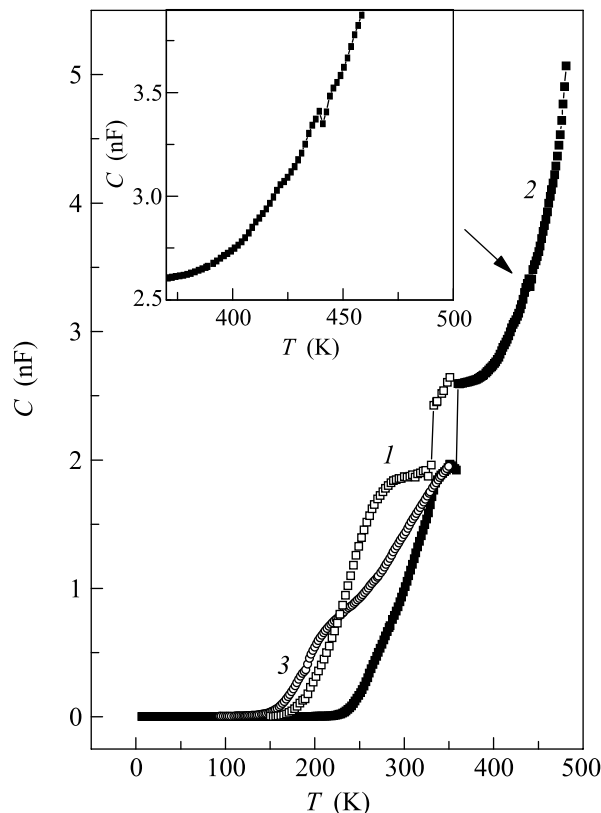


Рис.5. Температурная зависимость емкости без магнитного поля и при приложении поля. Скачки на кривых 1 и 2 вблизи температур 320 и 350 К обусловлены переходом к зонной проводимости в исходном состоянии кристалла и после приложения магнитного поля. Частота 500 Гц. Подробности в тексте. На вставке скачок емкости при $T \approx 441$ К показан в более крупном масштабе

Магнитное поле сдвигает температуру возникновения фазового расслоения. Из рис.2б можно видеть, что максимумы индуктивности после приложения магнитного поля смещаются от 180 к 225 К. Из рис.3 видно, что и высокотемпературная фаза с большой емкостью возникает при приложении поля при $T \approx 225$ К. При снятии магнитного поля восстановление исходного состояния кристалла происходит лишь после его нагрева до температур выше 441 К. При $T \approx 441$ К наблюдается небольшой скачок емкости, не зависящий от частоты, которого не было в исходном состоянии кристалла (см. рис.5). Таким образом, магнитное поле, скорее всего, вызывает изменение как магнитного, так и структурного состояний кристалла, которое существует до 441 К. Обнаруженное влияние магнитного поля на емкость кристалла позволяет утверждать, что изучаемый нами кристалл действительно является мультиферроиком (RF-мультиферроиком).

Влияние магнитного поля в низкотемпературной фазе кристалла иллюстрирует рис.4. Как видно, сопротивление кристалла при $T = 5$ К изменяется скачком при приложении поля. Приведены данные для нескольких высоких частот, для которых сопротивление было менее 10^{-7} Ом · см и мы могли его измерить при низкой температуре. Имеется скачок сопротивления при $H \simeq 1.7$ Тл, не зависящий от частоты, и частотно зависимый скачок в меньшем поле. Первый мы связываем с изменением объемного (собственного) магнитного состояния областей кристалла. Вторые – с изменением барьеров на границах, вызванным приложением магнитного поля. Можно предположить, что при $H \simeq 1.7$ Тл скачком возникает ферромагнитная ориентация спинов вдоль магнитного поля в локальных областях. При этом включаются обмен по Хунду и двойной обмен между спинами соседних ионов Mn через носители заряда [6, 7]. В результате значительно понижается энергия магнитного кластера и, соответственно, увеличивается барьер на их границах. При этом изменяются сопротивление и емкость кристалла.

Влияние магнитного поля на более крупные полярные области в кристалле, изменение состояния которых в высокотемпературной фазе фиксируется по изменению емкости и сопротивления при более низких частотах, иллюстрирует рис.3. Такое изменение происходит после приложения магнитного поля в интервале температур существования низкотемпературной фазы, по величине превышающего поле скачка, наблюдаемого при высоких частотах ($H \geq 1.7$ Тл, см. рис.4). Влияние поля имеет место и в том случае, если нагревание кристалла происходит после выключения поля, приложенного при низких температурах. На рис.3а представлен случай нагрева образца после того, как при $T = 5$ К магнитное поле нарастало до величины $H = 6$ Тл, а затем было отключено при этой же температуре. В этом случае наблюдается сдвиг температуры возникновения фазового расслоения кристалла от 180 до 225 К (кривая 2 рис.3а). Если в исходном состоянии кристалла (до приложения поля) не наблюдался температурный гистерезис и кривая 1 на рис.3 и рис.5 описывает как нагрев, так и охлаждение кристалла, то состояние, возникающее после приложения поля, обладает гистерезисом – кривая 3 рис.3а снята при охлаждении кристалла. Повторный нагрев образца без нового приложения поля воспроизводит кривую 2 рис.3а, то есть влияние поля, приложенного при гелиевой температуре, является необратимым при нагреве до 350 К. Нам удалось восстановить исходное состояние кристалла лишь при нагреве образца выше температуры

441 К, при которой был обнаружен небольшой скачок емкости (см. рис.5). Последующий нагрев образца без предварительного приложения поля представлен кривыми 3 на рис.3б, рис.3с и рис.5. Видно, что температура фазового расслоения сдвигается к 175 К. При этом величина емкости в высокотемпературной фазе уменьшается, а сопротивление увеличивается (кривые 3 на рис.3б и с) – то есть при нагреве образца до 500 К происходит его частичный отжиг. Новое приложение магнитного поля $H = 6$ Тл при $T = 5$ К после нагрева образца до 500 К приводит к восстановлению индуцированного магнитным полем состояния (кривые 4 на рис.3б и с).

Мы полагаем, что углубление барьеров на границах магнитных и полярных областей, вызванное приложением магнитного поля в низкотемпературной фазе, сохраняется при снятии поля. Это приводит к затягиванию до более высокой температуры области туннелирования зарядов и, соответственно, к сдвигу к более высокой температуре области прыжковой проводимости, которая ответственна за пространственное перераспределение носителей заряда и фазовое расслоение. Возникающее при $T \geq 225$ К состояние имеет иное распределение барьеров в решетке по сравнению с исходным состоянием кристалла – теперь характерный поляризационный барьер в законе Аррениуса $E_{\text{Арр}} \simeq 0.43$ эВ (вместо 0.275 эВ до приложения поля). Разрушение нового магнитного и полярного состояния, сформированного после приложения поля, и восстановление исходного состояния кристалла происходит фазовым переходом при $T \simeq 441$ К (рис.3 и 5).

Итак, кристалл манганита со структурой перовскита $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$, обладающий as grown некой концентрацией носителей заряда, при температурах 5–500 К является RF-мультиферроиком, в котором сосуществуют ограниченные области различного масштаба с одновременными полярными и магнитными корреляциями. При повышении температуры изменение характера проводимости в неоднородной полярной среде – от квантового туннелирования к прыжковой, а затем и зонной проводимости приводит к фазовому переходу при $T \simeq 180$ К, при котором резко изменяется характер неоднородного состояния кристалла. Происходит его фазовое расслоение на более крупные диэлектрические области и тонкие проводящие слои на границах этих крупных областей. Внешнее магнитное поле достаточной величины, приложенное в низкотемпературной фазе кристалла ($T \leq 150$ К), вызывает изменение магнитного и структурного состояний локальных областей, сдвигает температуру возникновения фазового расслоения

до $T \simeq 225$ К и приводит к появлению добавочного фазового перехода при $T \simeq 441$ К.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований, Президиуму РАН и Отделению физических наук РАН за финансовую поддержку проведенных исследований.

1. Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, Письма в ЖЭТФ **81**, 630 (2005).

2. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada et al., Phys. Rev. B **67**, 180401(R) (2003).

3. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., Nature **426**, 55 (2003).

4. R. D. Shannon, Acta Crystall. A **32**, 751 (1976).

5. A. R. Long, Adv. Phys. **31**, 587 (1982).

6. Л. П. Горьков, УФН **168**, 665 (1998).

7. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).