

# $\mu SR$ -исследование динамики внутренних магнитных корреляций в мультиферроике Tb(Vi)MnO<sub>3</sub> в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях

С. И. Воробьев<sup>+1</sup>, А. Л. Геталов<sup>+</sup>, Е. И. Головенчиц<sup>\*</sup>, Е. Н. Комаров<sup>+</sup>, С. А. Котов<sup>+</sup>, В. А. Санина<sup>\*</sup>, Г. В. Щербаков<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” –  
Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова, 188300 Гатчина, Россия

<sup>\*</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 5 апреля 2019 г.

После переработки 30 мая 2019 г.

Принята к публикации 10 июня 2019 г.

Изучена  $\mu SR$ -методом динамика внутренних магнитных корреляций в мультиферроике Tb<sub>0.95</sub>Vi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> в диапазоне температур 10–290 К. Впервые, как в магнитоупорядоченном состоянии при  $T < T_N = 40$  К, так и в поперечном магнитном поле 290 Гс в парамагнитном состоянии (в интервале температур 80–150 К) обнаружено расслоение на две фазы с различной релаксацией поляризации мюонов, относящихся к основной матрице кристалла и областям фазового расслоения. При  $T < 40$  К в областях фазового расслоения, содержащих пары ионов Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>, а также перезаряжающие их электроны, образуется мюонный ферромагнитный комплекс (Mn<sup>3+</sup>–Mn–Mn<sup>4+</sup>), в котором мюон теряет поляризацию в результате сверхтонкого взаимодействия в мюонии за время меньше 10<sup>–8</sup> с. В матрице исходного кристалла, содержащей только ионы Mn<sup>3+</sup>, образуется мюоний с разорванной сверхтонкой связью. При этом наблюдается большая скорость деполяризации мюонов, обусловленная их взаимодействиями с локальными магнитными полями циклоиды. При температурах 80–150 К, одна фаза, относящаяся к областям фазового расслоения, составляет примерно 50 % и характеризуется длинными временами релаксации ~ 10 мкс (описывается гауссовой функцией релаксации). Другая фаза формируется парными корреляциями ионов (Mn<sup>3+</sup>–Mn<sup>3+</sup>) в областях ближнего магнитного порядка в матрице исходного кристалла, на которые магнитное поле 290 Гс слабо влияет.

DOI: 10.1134/S0370274X19140091

**1. Введение.** Мультиферроик TbMnO<sub>3</sub> относится к классу мультиферроиков II-го типа, в которых сегнетоэлектрическое упорядочение с температурой Кюри  $T_C = 28$  К возникает благодаря магнитному упорядочению циклоидного типа с температурой Нееля  $T_N = 40$  К [1–3]. При комнатной температуре TbMnO<sub>3</sub> обладает орторомбической симметрией (пр. гр. *Pbnm*). Магнитные свойства керамического образца мультиферроика TbMnO<sub>3</sub> были нами изучены  $\mu SR$ -методом в работе [4]. Отмечалась аномально сильная релаксация поляризации мюонов как при температурах  $T < T_N$ , так и в парамагнитном состоянии вплоть до 150 К, выше которой наблюдалось обычное парамагнитное состояние. В интервале температур 50–150 К было обнаружено расслоение образца на две фазы с различными асимметриями и скоростями релаксации мюонов, причем это рассло-

ение не зависело от наличия или отсутствия внешнего магнитного поля. Мы связывали такое расслоение с наличием областей ближнего магнитного порядка, возникающих из-за сильных фрустраций магнитных состояний в TbMnO<sub>3</sub> [2, 3].

Для TbMnO<sub>3</sub> при  $T \leq T_C$  характерно сильное магнитоэлектрическое взаимодействие, привлекательное для практических применений. Однако, для применений необходимо иметь такое взаимодействие при более высокой температуре. Для достижения этой цели был изготовлен монокристалл Tb<sub>0.95</sub>Vi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub>, в котором были изучены магнитные и диэлектрические свойства и влияние на них внешнего магнитного поля [5–8]. При этом было обнаружено, что в Tb<sub>0.95</sub>Vi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> в исходной матрице кристалла TbMnO<sub>3</sub> возникают локальные области фазового расслоения, содержащие ионы Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>, а также перезаряжающие их электроны. Эти области, существующие от самых низких и вплоть

<sup>1</sup>)e-mail: Vorobyev\_SI@pnpi.nrcki.ru

до комнатных температур, обладали мультиферроичными свойствами и управлялись магнитным полем, демонстрируя большую магнитоэлектрическую связь [5–8]. В Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> ионы Bi<sup>3+</sup>, замещающие ионы Tb<sup>3+</sup>, имеют значительно большие ионные радиусы (соответственно, 1.31 и 1.18 Å при координационном числе  $Z = 12$  [9]), что приводит к локальным искажениям решетки. К тому же ионы Bi<sup>3+</sup> содержат уединенные пары 6s<sup>2</sup> электронов, которые нарушают центральную симметрию таких искажений [10]. При таком замещении в ближайшем окружении ионов Bi<sup>3+</sup> выгодно образование ионов Mn<sup>4+</sup>, имеющих меньший размер по сравнению с исходными ионами Mn<sup>3+</sup> (соответственно, 0.67 и 0.72 Å при координационном числе  $Z = 6$  [9]). В результате в Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> возникают ближайшие пары ионов Mn<sup>3+</sup>–Mn<sup>4+</sup> и избыточные электроны (Mn<sup>4+</sup> + e<sup>-</sup> = Mn<sup>3+</sup>). Конечность вероятности туннелирования электронов между парами ионов Mn<sup>3+</sup>–Mn<sup>4+</sup> (двойной обмен [11, 12]) и нецентральное локальное искажение вблизи ионов Bi<sup>3+</sup> обуславливают энергетически выгодный процесс аккумуляции таких пар ионов и перезаряжающих их электронов в изолированные области, реальный размер и форма которых определяются включением кулоновского отталкивания [13–15]. Это приводит к появлению ограниченных динамически равновесных областей фазового расслоения с магнитными и структурными искажениями, аналогично тому, как это имеет место в LaAMnO<sub>3</sub> (A = Sr, Ca, Ba) [12, 16] и в мультиферроиках-манганитах RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [17, 18].

При низких температурах в Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> наблюдался тот же набор фазовых переходов, что и в TbMnO<sub>3</sub>, который относится к исходной матрице. При  $T < 40$  К области фазового расслоения представляли собой 1D-сверхрешетки, от изолированных слоев которых наблюдался набор ферромагнитных резонансов [19]. При  $50 \text{ К} < T < 180 \text{ К}$  возникали изолированные области фазового расслоения, при температурах выше 180 К – эти области формировали 2D-сверхструктуру [5–8].

Цель настоящей работы состояла в исследовании  $\mu SR$ -методом особенностей внутренних магнитных состояний в Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> в широком интервале температур 10–290 К при отсутствии и приложении магнитного поля. Отметим, что использование  $\mu SR$ -метода исследования позволяет получить информацию о состоянии локальных внутренних магнитных полей и их динамике в позициях отдельных магнитных ионов, вблизи которых останавливаются мюоны [20]. Это позволило непосредственно установить наличие и изучить свойства как локальных областей

фазового расслоения, так и исходной матрицы кристалла Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub>. Была получена функция релаксации поляризации мюона и найдены ее параметры (асимметрия, релаксация поляризации и частота прецессии спина мюона во внутреннем магнитном поле образца и внешнем магнитном поле). Впервые в Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> наблюдалось расщепление на две фазы с разной динамикой внутренних магнитных корреляций как при  $T < T_N$ , так и при  $T > T_N$ . Оно обусловлено наличием областей фазового расслоения, существующих при этих температурах. При  $T < T_N$  для одной части релаксирующих мюонов наблюдалась потеря их поляризации за счет быстро релаксирующих мюонных комплексов (Mn<sup>3+</sup>–Mn–Mn<sup>4+</sup>), формирующихся в 1D сверхрешетках областей фазового расслоения. Для другой части зарегистрированных мюонов возник канал быстрой релаксации за счет образования мюония с разорванной сверхтонкой связью в парах (Mn<sup>3+</sup>–Mn<sup>3+</sup>) исходной матрицы, что приводило к взаимодействию таких мюонов с локальными магнитными полями в спиновой циклоиде. Этот канал подобен тому, который имел место в чистом TbMnO<sub>3</sub> как при  $T < T_N$ , так и в областях ближнего порядка в парамагнитном состоянии [4]. При  $T > T_N$  в Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> впервые в мультиферроиках-манганитах обнаружена фаза с временем магнитных корреляций, больше времени наблюдения, которая потребовала для своего описания гауссовой функции релаксации. Эта фаза относилась к областям фазового расслоения. Из соотношения величин асимметрий, характеризующих наблюдаемые две фазы, определено их относительное количество при различных температурах. Установлена природа и динамика внутренних магнитных полей в областях фазового расслоения при  $T \gg T_N$ . Эта информация важна для возможных практических применений мультиферроичных локальных областей фазового расслоения в спинтронике и информационных технологиях.

Отметим, что результаты исследования  $\mu SR$ -методом как TbMnO<sub>3</sub>, так и особенно легированного Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> оказались качественно отличными от тех, которые были получены для RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (R = Eu, Gd) и Eu<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [21–23], также как и для наиболее близких по симметрии манганитов-перовскитов LaMnO<sub>3</sub> и La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [24, 25]. В этих работах в основном изучалась релаксация поляризации мюонов ниже температуры магнитного упорядочения, а парамагнитное состояние было обычным однофазным со слабой релаксацией поляризации. Вблизи температуры перехода  $T_N$  наблюдались узкие интенсивные максимумы скорости релаксации.

**2. Постановка эксперимента. Метод обработки экспериментальных данных.** Для исследования был изготовлен по методу твердофазного синтеза керамический образец  $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$  в виде диска диаметром 35 мм и толщиной 5 мм. Однофазность образца и его симметрия (пр. гр.  $Pbnm$ ) были установлены с помощью рентгеновского фазового анализа. Состав образца определялся флюоресцентным рентгеновским методом. Исследование образца было выполнено на  $\mu SR$ -установке [26], расположенной на выходе мюонного канала синхротрона НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ. Пучок мюонов со средним импульсом  $p_\mu = 90$  МэВ/с и импульсным разбросом  $\Delta p_\mu/p_\mu = 0.02$  (FWHM – Full Width at Half Maximum) имел продольную поляризацию  $P_\mu = 0.90–0.95$ . Исследуемый образец помещался в криостат продувного типа, который позволял устанавливать температуру с точностью  $\sim 0.1$  К в диапазоне температур 10–290 К. Внешнее магнитное поле на образце создавалось катушками Гельмгольца со стабильностью на уровне  $\sim 10^{-3}$ . Неоднородности магнитного поля в области расположения образца были оценены на образце из меди. Малая скорость релаксации поляризации мюонов ( $0.0053 \pm 0.0035$ ) мкс $^{-1}$ , остановившихся в медном образце, указывала на то, что магнитное поле в объеме образца достаточно однородно. Временные спектры позитронов распада мюонов измерялись одновременно в двух диапазонах (0–10 мкс и 0–1.1 мкс) с ценой канала 4.9 нс/канал и 0.8 нс/канал соответственно. Экспериментальные данные (временные спектры позитронов  $N(t)$ ) аппроксимировались с помощью функции

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu)[1 + aG(t) + a_b G_b(t)] + B, \quad (1)$$

где  $N_0$  – нормировочная константа;  $\tau_\mu$  – время жизни мюона (2.197 мкс);  $a_b$ ,  $G_b(t)$  – доля конструктивного фона и его временная зависимость соответственно;  $B$  – фон случайных совпадений. Методика определения величин  $a_b$ ,  $B$  и  $G_b(t)$  подробно изложена в работе [22]. Параметр  $a$  зависит от начальной поляризации остановившихся мюонов. Вид временной функции  $G(t)$  определяется условиями измерений и температурой образца.

Так, в парамагнитном состоянии, в интервале температур 70–150 К для  $Tb_{0.95}Bi_{0.5}MnO_3$  лучшее описание временных спектров, измеренных во внешнем магнитном поле  $H = 290$  Гс, перпендикулярном начальному спину мюона, удалось получить, приняв двухфазное состояние образца:

$$aG(t) = a_1 \exp(-\lambda_1 t) \cos(2\pi F_1 t) +$$

$$+ a_2 \exp[-(\lambda_2 t)^2] \cos(2\pi F_2 t). \quad (2)$$

Здесь  $a_1$ ,  $a_2$  – парциальные амплитуды прецессии спина мюонов, характеризующие соотношение фаз с частотами прецессии спинов мюонов  $F_1$  и  $F_2$  во внешнем магнитном поле, и скоростями релаксации поляризации мюонов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . При этом экспоненциальные временные зависимости функции релаксации мюонов в (2) необходимо было принять в виде лоренцевого и гауссова типа соответственно [27]. При температурах  $T > 160$  К в истинном однофазном парамагнитном состоянии хорошее описание достигается в следующем виде:

$$aG(t) = a_F \exp(-\lambda_F t) \cos(2\pi F t), \quad (3)$$

где  $a_F$ ,  $\lambda_F$  и  $F$  – амплитуда, скорость релаксации и частота прецессии спина мюона во внешнем магнитном поле, соответственно.

Результаты обработки демонстрируются на рис. 1–3. На рисунке 1 наряду с параметрами  $a_1$ ,  $a_2$

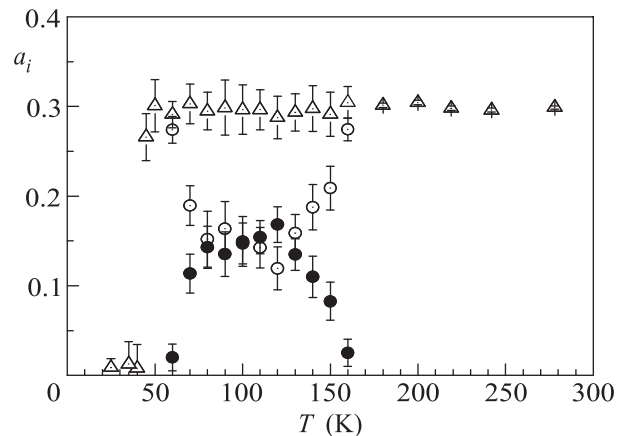


Рис. 1. Температурные зависимости парциальных амплитуд прецессии спина мюона в магнитном поле  $H = 290$  Гс;  $a_1$  (для фазы, описываемой лоренцевой релаксацией) – светлые точки;  $a_2$  (для фазы, описываемой гауссовой релаксацией) – темные точки;  $a_1 + a_2$  ( $T \leq 160$  К) и  $a_F$  ( $T > 160$  К) – светлые треугольники

и  $a_F$ , показана сумма  $a_1 + a_2$  такими же символами, как и параметр  $a_F$ . При этом в парамагнитном состоянии сумма  $a_1 + a_2$  и величина  $a_F$  для керамического образца должна равняться 0.3 [20], что действительно имеет место (рис. 1). На рисунке 2 приведены частоты прецессии спинов мюонов  $F_1$  и  $F_2$ , которые несколько отличаются при  $T < 150$  К. На рисунке 3 демонстрируются температурные зависимости параметров  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , которые в магнитном поле 290 Гс оказались подобными в интервале температур 50–150 К.

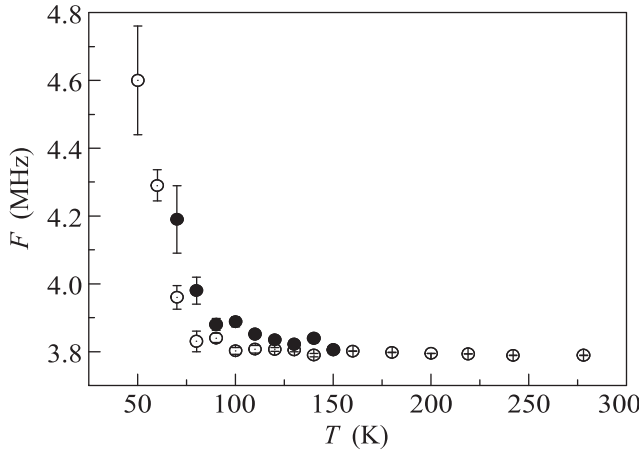


Рис. 2. Температурные зависимости частот прецессии спина мюона в магнитном поле  $H = 290$  Гс;  $F_1$  – светлые точки,  $F_2$  – темные точки

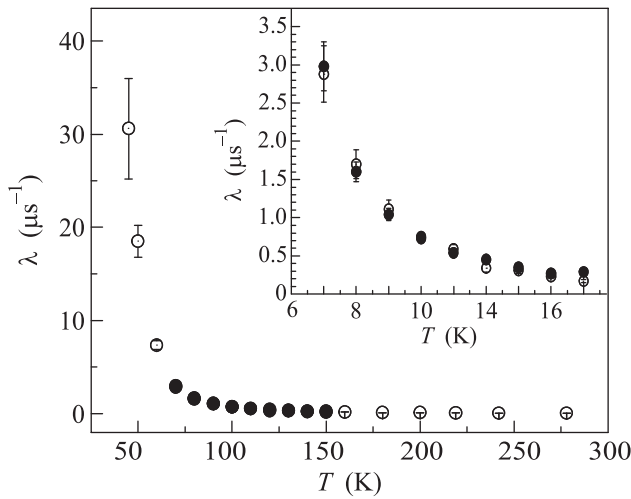


Рис. 3. Температурная зависимость скоростей релаксации поляризации мюона в магнитном поле  $H = 290$  Гс;  $\lambda_1$  – светлые точки,  $\lambda_2$  – темные точки

Временные спектры, измеренные в нулевом внешнем магнитном поле, обрабатывались по следующим формулам:

$$aG(t) = a_s \exp(-\lambda_s t) \quad (4)$$

для температур образца  $T > T_N = 40$  К и

$$aG(t) = a_s [1/3 + 2/3 \cos(2\pi Ft) \exp(-\Delta t)] \exp(-\lambda_s t) \quad (5)$$

для температур образца  $T < T_N = 40$  К, где параметры  $a_s$  и  $\lambda_s$  представляют собой наблюдаемую асимметрию и скорость релаксации поляризации мюона. При температурах ниже  $T_N$  наблюдается прецессия спина мюона во внутренних магнитных полях с частотой  $F$  и дисперсией  $\Delta$ .

Результаты обработки представлены на рис. 4–7. На рисунках 4 и 5 температурная шкала ограничена  $T = 140$  К, так как при температурах образца

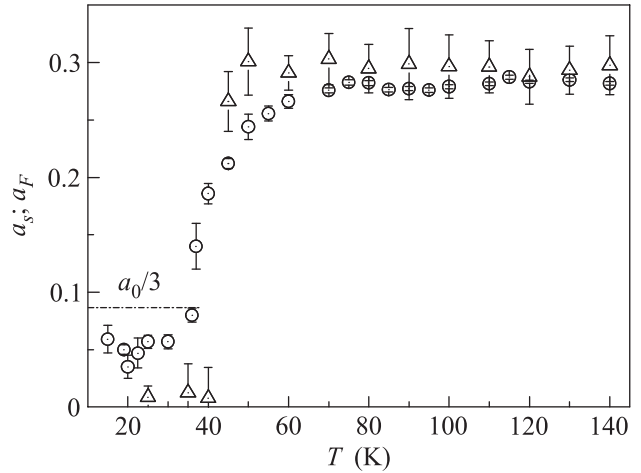


Рис. 4. Температурная зависимость асимметрии:  $a_s$  – светлые точки ( $H = 0$ );  $a_F$  – треугольники ( $H = 290$  Гс)

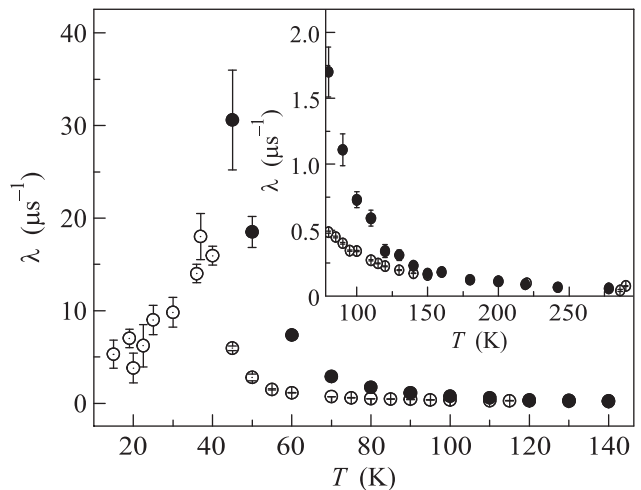


Рис. 5. Температурная зависимость скорости релаксации поляризации мюона;  $\lambda_s$  – светлые точки ( $H = 0$ ),  $\lambda_F$  – темные точки ( $H = 290$  Гс)

$T > 140$  К параметры  $a_s$ ,  $a_F$ ,  $\lambda_s$ ,  $\lambda_F$  практически не изменяются. На этих же рисунках для сравнения демонстрируются результаты обработки в магнитном поле 290 Гс. На вставке рисунка 5 более подробно показано поведение параметров  $\lambda_s$  и  $\lambda_F$  в диапазоне температур 75–290 К. Можно сказать, что при температурах образца выше 150 К различия между значениями  $\lambda_s$  и  $\lambda_F$  нет.

**3. Обсуждение экспериментальных результатов.** Выше отмечено, что при измерениях в парамагнитном состоянии во внешнем магнитном поле

в интервале температур 70–150 К наблюдается расщепление функции релаксации  $G(t)$  на две компоненты с различной релаксацией поляризации мюона на внутренних локальных магнитных полях (лоренцевого и гауссова типа). Лоренцева релаксация связана с воздействием на мюон локальных полей с высокой динамикой, когда параметр  $\tau_c \ll t$ , где  $\tau_c$  – время корреляции магнитного момента мюона с этими полями,  $t$  – время измерения (наблюдения). В этом случае скорость релаксации поляризации определяется как  $\lambda_1 = \sigma^2 \cdot \tau_c$  [27], где  $\sigma$  – параметр распределения магнитных полей в образце. В этом случае функция релаксации поляризации имеет гауссову форму  $\exp(-\sigma^2 \tau_c t) \equiv \exp(-\lambda_1 t)$ . Во втором случае, когда  $\tau_c \geq t$ , функция релаксации имеет вид:  $\exp(-\sigma^2 t^2) \equiv \exp(-(\lambda_2 t)^2)$  [27]. Из рисунка 1 видно, что в диапазоне температур 80–150 К во внешнем магнитном поле  $H = 290$  Гс амплитуды прецессии спина мюона  $a_1$  и  $a_2$ , со скоростями релаксации  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , соответственно, примерно равны ( $\sim 50\%$ ). Это означает, что в этом интервале температур в образце, помещенном во внешнее магнитное поле, существуют в равных соотношениях два сорта источников локального магнитного поля с существенно разной динамикой. При отсутствии внешнего магнитного поля все источники локального магнитного поля обладают одинаковой динамикой (рис. 5). В качестве источников внутренних локальных магнитных полей в  $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$  в интервале температур 80–150 К могут выступать области ближнего магнитного порядка в исходной матрице кристалла, содержащей пары ионов ( $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ ), а также области фазового расслоения, содержащие пары ионов ( $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ ) и перезаряжающие их электроны. Характер корреляций магнитного момента мюона с внутренними полями этих пар в двух фазах различным образом зависит от температуры образца, и различается их отклик на приложение внешнего магнитного поля. Области ближнего магнитного порядка в матрице исходного кристалла обладают сильными внутренними магнитными полями, на состояние которых магнитное поле 290 Гс слабо влияет (см. рис. 4 и 5 для  $\text{TbMnO}_3$  в [4]). Релаксация поляризации мюонов в таких областях имеет лоренцову форму. В то же время ферромагнитные корреляции пар ионов ( $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ ) являются характерными для областей фазового расслоения при всех температурах. При температурах  $80 \text{ К} < T < 150 \text{ К}$  области фазового расслоения изолированы, а ферромагнитные моменты пар ионов ( $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ ) в поле  $H = 0$  разориентированы. При приложении поля  $H = 0$  разориентированы. При

приложении поля  $H = 290$  Гс эти моменты ориентируются вдоль поля. Это значительно увеличивает вероятность переноса электронов между областями фазового расслоения при их прыжковой проводимости за счет двойного обмена, увеличивая корреляции между ними. Как показали исследования диэлектрических и магнитных свойств  $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$  [5–8] при этих температурах, приложение внешнего магнитного поля приводило к остаточным долговременным эффектам и температурному гистерезису состояний локальных областей фазового расслоения. Релаксация поляризации мюонов в этих областях имеет гауссову форму. Таким образом, мы можем заключить, что внешнее поле 290 Гс в диапазоне температур 80–150 К слабо влияет на состояние областей ближнего магнитного (преимущественно антиферромагнитного) порядка в исходной матрице (что было характерно для чистого  $\text{TbMnO}_3$  [4]), и существенно влияет на области фазового расслоения с ферромагнитными корреляциями, которые в  $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$  сосуществуют с областями ближнего порядка в равных соотношениях (рис. 1). Отсюда следует, что в идеальном варианте, когда в областях фазового расслоения содержатся только пары ионов ( $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ ), а в исходной матрице только ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , в  $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$  имеется 3/4 ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и 1/4 ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Как отмечалось выше, области фазового расслоения формируются вблизи ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , замещающих ионы  $\text{Tb}^{3+}$ . Ионы  $\text{Bi}^{3+}$ , имеющие большие размеры и содержащие уединенные пары  $6s^2$  электронов, приводят к структурным нарушениям и не только в ближайшем окружении. При этом возможно замещение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ионами  $\text{Mn}^{4+}$  на нескольких постоянных решетках. В этой связи число возникающих ионов  $\text{Mn}^{4+}$  может значительно превышать концентрацию ионов  $\text{Bi}^{3+}$  (5%).

В областях фазового расслоения в интервале температур  $80 \text{ К} < T < 150 \text{ К}$  возникают также и структурные искажения, обусловленные ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и заменой части ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ионами  $\text{Mn}^{4+}$ . Отметим, что при нейтроннографических исследованиях монокристаллов  $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$  в работе [28] в этом интервале температур наблюдались изменения параметров решетки.

Важно отметить, что сумма парциальных амплитуд  $a_1 + a_2$  равна величине  $a_F$  для всех температур исследованного образца выше температуры Нееля (рис. 4). Это указывает на то, что никаких других каналов релаксации поляризации, кроме указанных выше, не существует в диапазоне температур  $80 \text{ К} < T < 150 \text{ К}$ .

В области критических флуктуаций при температурах образца  $40\text{ К} < T < 70\text{ К}$  наблюдается заметный рост частот прецессии спина мюона (рис. 2) и скоростей релаксации поляризации (рис. 3) для обеих фаз: областей ближнего порядка исходной матрицы, на которые поле  $H$  слабо влияет, и областей фазового расслоения, которые ориентируются магнитным полем. На рисунках 4 и 5 параметры асимметрии  $a_s$  и скорости релаксации  $\lambda_s$  (при  $H = 0$ ) относятся к областям ближнего порядка, а параметры  $a_F$  и  $\lambda_F$  (при  $H = 290\text{ Гс}$ ) относятся к областям фазового расслоения.

Сравнительный анализ поведения параметров  $\lambda_s$  и  $\lambda_F$  при изменении температуры образца (рис. 5) показывает, что в интервале температур 150–290 К параметры  $\lambda_s$  и  $\lambda_F$  одинаковы, а различие между ними появляется при температурах, меньших  $T = 150\text{ К}$ . Разница ( $\lambda_F - \lambda_s$ ) увеличивается с понижением температуры образца (рис. 5). Это может быть связано с воздействием внешнего магнитного поля на динамику источников локальных магнитных полей. Ослабление динамики локальных полей приводит к увеличению  $\tau_c$ , что, в свою очередь, увеличивает  $\lambda_F$ . Отметим, что ослабление динамики при приложении магнитного поля относится как к областям фазового расслоения, так и к областям ближнего порядка. Во-первых, при приближении температуры к 70 К начинают формироваться 1D сверхрешетки с ферромагнитными слоями, существующие и при  $T < T_N$  [16], во-вторых, укрупняются области ближнего порядка, свойства которых приближаются к тем, которые наблюдаются при  $T < T_N$  в TbMnO<sub>3</sub> [4].

Ниже температуры  $T_N = 40\text{ К}$  в образце Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> возникает магнитоупорядоченное состояние. Наблюдаемая в нулевом поле асимметрия  $a_s$  оказалась существенно меньше ожидаемой величины  $a_0/3$  (рис. 4). Возникла потеря поляризации мюонов, что мы связываем с появлением дополнительного мюониевого канала быстрой деполаризации мюонов. Быстро релаксирующий атом мюония  $Mu = \mu^+e^-$  образуется в тех случаях, когда мюон останавливается вблизи пар (Mn<sup>3+</sup>–Mn<sup>4+</sup>), между которыми происходит перенос  $e_g$ -электронов при двойном обмене. При этом мюоны связывают эти электроны, формируя атомы Mu. Поляризация таких мюонов релаксирует за время, меньшее временного разрешения установки. Таким образом, потеря поляризации происходит тогда, когда мюоны останавливаются в областях фазового расслоения. Такой эффект наблюдался ранее при исследовании образцов RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [21–23], для которых характерно образование областей фазового расслоения. Об-

ращает на себя внимание качественное различие релаксации мюонов в областях фазового расслоения в магнитоупорядоченном и парамагнитном (при приложении магнитного поля) состояниях. При  $T < 40\text{ К}$  области фазового расслоения представляют собой 1D сверхрешетки, в которых преобладает туннельный механизм проводимости и  $e_g$ -электроны преимущественно сосредоточены внутри областей фазового расслоения. При этом вероятность образования быстро релаксирующих атомов мюония максимальна, что приводит к потере поляризации. В интервале температур 80–150 К преобладает прыжковая проводимость между изолированными, ориентированными магнитным полем, областями фазового расслоения. Это усиливает корреляцию между такими областями за счет двойного обмена, значительно замедляя релаксацию мюонов.

Иной природы мюониевый канал релаксации поляризации возникает в случаях остановок мюонов вблизи пар ионов марганца с одинаковой валентностью (Mn<sup>3+</sup>–Mn<sup>3+</sup>) в исходной матрице Tb<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>. Мюон попеременно взаимодействует с двумя  $e_g$ -электронами этих ионов, у которых угол между направлениями спинов  $\Theta = 0.28\pi$  [3]. Двойной обмен между соседними ионами (Mn<sup>3+</sup>–Mn<sup>3+</sup>) ( $J_{de} = t \cdot \cos(\Theta/2)$ ) ослабляется в циклоиде незначительно по сравнению с ферромагнитным состоянием ( $\cos(\Theta/2) \approx 0.9$ ) и существует возможность образования квазимюония. Для двойного обмена с  $J_{de} \approx 270\text{ мэВ}$  характерная частота составляет  $\nu = 6.6 \cdot 10^{13}\text{ Гц}$ . Частота сверхтонкого расщепления в свободном атоме мюония  $\nu_0 = \omega_0/2\pi \approx 4.46 \cdot 10^9\text{ Гц}$ . В случае быстрого обмена, когда  $\nu \gg \nu_0$ , сверхтонкая связь в мюонии разрывается. Возникает прямое взаимодействие спинов мюонов с внутренними магнитными полями циклоиды. Высокая частота переориентации спинов  $e_g$  электронов при возникновении и разрывах сверхтонкого взаимодействия в мюонии приводит к экспоненциальной релаксации продольной поляризации мюонов. Для скорости затухания продольной компоненты  $\lambda_s$  при  $\nu \gg \nu_0$  было получено выражение [20, 29]:

$$\lambda_s = (\omega_0^*)^2/4\nu, \quad (6)$$

где  $\omega_0^*$  – частота сверхтонкого расщепления мюония в среде,  $\nu$  – частота переориентации спина электрона в мюонии.

На рисунке 5 видно, что в интервале температур магнитоупорядоченного состояния образца величина  $\lambda_s$  монотонно уменьшается по мере понижения температуры от  $15\text{ мкс}^{-1}$  до  $5\text{ мкс}^{-1}$ . Это соответствует изменению частоты обмена от  $1.2 \cdot 10^{13}\text{ Гц}$

до  $3.6 \cdot 10^{13}$  Гц (характерная частота двойного обмена  $\nu = 6.6 \cdot 10^{13}$  Гц). При вычислении по формуле (6) мы полагали, что  $\omega_0^* = \omega_0$ , в то время как в среде частота сверхтонкого расщепления мюония может быть меньше частоты расщепления в вакууме ( $\omega_0^* \leq \omega_0$ ). Отметим, что подобный механизм релаксации мюонов наблюдался в  $\text{TbMnO}_3$  [4], который возникал в магнитоупорядоченном состоянии и в температурном интервале существования областей ближнего магнитного порядка. В  $\text{Tb}_{0.95}\text{Vi}_{0.5}\text{MnO}_3$  такой механизм деполаризации наблюдается примерно у 50 % мюонов, остановившихся в образце (рис. 4). Вторая половина мюонов релаксирует в областях фазового расслоения с потерей поляризации.

В поперечной компоненте функции релаксации наблюдается частота прецессии спина мюона в локальных полях циклоиды с большой дисперсией (рис. 6 и 7). Частота с понижением температуры рас-

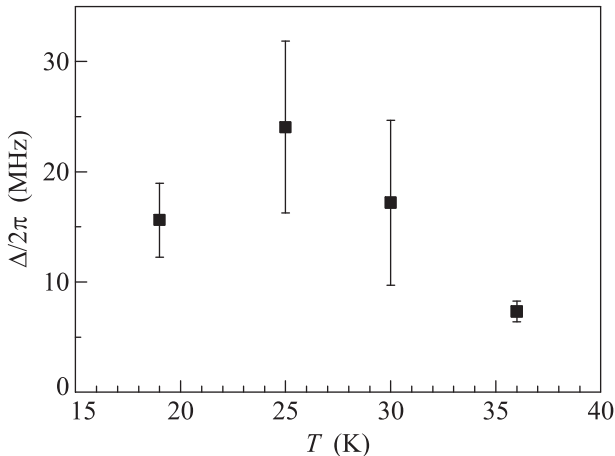


Рис. 6. Температурная зависимость дисперсии  $\Delta$  ( $H = 0$ )

тет, а дисперсия, оставаясь довольно большой, практически не изменяется во всем диапазоне температур ниже температуры  $T_N$ .

**Заключение.** При исследовании мультиферроика  $\text{Tb}_{0.95}\text{Vi}_{0.5}\text{MnO}_3$  с помощью  $\mu\text{SR}$ -метода был обнаружен ряд особенностей, которые не наблюдались при изучении других мультиферроиков-манганитов, в том числе и  $\text{TbMnO}_3$ . Так, под действием слабого внешнего магнитного поля ( $\sim 300$  Гс) в диапазоне температур 80–150 К появилось расслоение образца на две фракции по динамике внутренних магнитных корреляций. В одной из фракций ( $\sim 50\%$  образца), которую мы относим к областям фазового расслоения, время жизни корреляций превышает время измерения (10 мкс). Фазовое расслоение обусловлено появлением в образце ионов марганца различной ва-

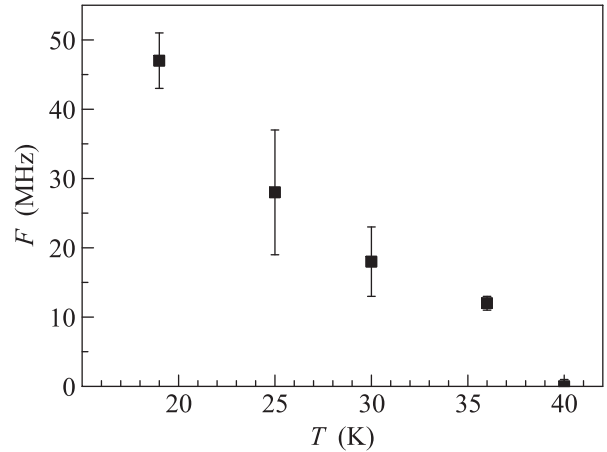


Рис. 7. Температурная зависимость частоты прецессии  $F$  спина мюона ( $H = 0$ )

лентности ( $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ) при легировании его ионами  $\text{Vi}^{3+}$ . Вторая фракция в этом же диапазоне температур формируется парными корреляциями ионов ( $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ ) в областях ближнего магнитного порядка в матрице исходного кристалла, на которые магнитное поле 290 Гс слабо влияет. Это состояние наблюдалось ранее в  $\text{TbMnO}_3$ .

В области температур магнитоупорядоченного состояния  $T < T_N = 40$  К наблюдались два мюониевых канала релаксации поляризации мюонов. Первый канал связан с образованием мюонных ферромагнитных комплексов ( $\text{Mn}^{3+}-\text{Mu}-\text{Mn}^{4+}$ ) в областях фазового расслоения. В этих комплексах мюон теряет поляризацию в результате сверхтонкого взаимодействия в мюонии за время меньше  $10^{-8}$  с. Второй канал возникает из-за образования квазимюония с разорванной сверхтонкой связью в исходной матрице образца. В этом случае скорость релаксации поляризации большая, но мюон остается квазисвободным при взаимодействии с локальными магнитными полями циклоиды. Вклады в деполаризацию мюонов этих двух каналов примерно одинаковы.

В. А. Санина и Е. И. Головенчиц благодарны за частичное финансирование работы грантом Президиума РАН “Актуальные проблемы физики низких температур”.

1. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
2. N. Aliouane, O. Prokhorenko, R. Feyerherm, M. Mostovoy, J. Stremper, K. Habicht, K. C. Rule, E. Dudzik, A. U. B. Wolter, A. Maljuk, and D. N. Argyriou, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434215 (2008).

3. S. Picozzi, K. Yamauchi, I. A. Sergienko, C. Sen, B. Sanyal, and E. Dagotto, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434208 (2008).
4. Д. С. Андриевский, С. И. Воробьев, А. Л. Геталов, Е. И. Головенчиц, Е. Н. Комаров, С. А. Котов, В. А. Санина, Г. В. Щербаков, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 275 (2017).
5. E. I. Golovenchits and V. A. Sanina, *JETP Lett.* **81**, 509 (2005).
6. E. I. Golovenchits and V. A. Sanina, *JETP Lett.* **86**, 190 (2006).
7. В. А. Санина, Е. И. Головенчиц, В. Г. Залесский, *ФТТ* **50**, 874 (2008).
8. В. А. Санина, Е. И. Головенчиц, В. Г. Залесский, *ФТТ* **50**, 883 (2008).
9. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
10. N. A. Hill and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **59**, 8759 (1999).
11. P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
12. Л. П. Горьков, *УФН* **168**, 655 (1998).
13. C. Ortix, J. Lorenzana, and C. Di Castro, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 246402 (2008).
14. C. Ortix, J. Lorenzana, and C. Di Castro, *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434229 (2008).
15. K. I. Kugel, A. L. Rakhmanov, A. O. Sboychakov, and F. V. Kusmartsev, *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 014007 (2009).
16. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 533 (2001).
17. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zalesskii, S. G. Lushnikov, M. P. Scheglov, S. N. Vasaliya, A. Savvinov, R. S. Katiyar, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Rev. B* **80**, 224401 (2009).
18. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zalesskii, and M. P. Scheglov, *J. Phys.: Cond. Matt.* **23**, 456003 (2011).
19. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and V. G. Zalesskii, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 346002 (2012).
20. В. П. Смилга, Ю. М. Белоусов, *Мюонный метод исследования вещества*, Наука, М. (1991).
21. С. И. Воробьев, Е. И. Головенчиц, В. П. Коптев, Е. Н. Комаров, В. П. Коптев, С. А. Котов, В. А. Санина, Г. В. Щербаков, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 561 (2010).
22. С. И. Воробьев, А. Л. Геталов, Е. И. Головенчиц, Е. Н. Комаров, В. П. Коптев, С. А. Котов, И. И. Павлова, В. А. Санина, Г. В. Щербаков, *ФТТ* **55**, 422 (2013).
23. С. И. Воробьев, Д. С. Андриевский, С. Г. Барсов, А. А. Геталов, Е. И. Головенчиц, Е. Н. Комаров, С. А. Котов, А. Ю. Мищенко, В. А. Санина, Г. В. Щербаков, *ЖЭТФ* **150**, 1170 (2016).
24. R. H. Heffner, J. E. Sonier, D. E. MacLaughlin, G. J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J. S. Gardner, and H. Roder, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3285 (2000).
25. R. H. Heffner, J. E. Sonier, D. E. MacLaughlin, G. J. Nieuwenhuys, G. M. Luke, Y. J. Uemura, W. Ratcliff, S. W. Cheong, and G. Balakrishnan, *Phys. Rev. B* **63**, 094408 (2001).
26. С. Г. Барсов, С. И. Воробьев, В. П. Коптев, С. А. Котов, С. М. Микиртычянц, Г. В. Щербаков, *ПТЭ* **50**, 36 (2007).
27. В. А. Гребинник, И. И. Гуревич, В. А. Жуков, А. П. Манич, Е. А. Мелешко, И. А. Муратова, Б. А. Никольский, В. И. Селиванов, В. А. Суетин, *ЖЭТФ* **68**, 1548 (1975).
28. I. V. Golosovsky, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, S. B. Vakhrushev, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, J.-U. Hoffmann, R. Feyerherm, and E. Dudzik, *Eur. Phys. J. B* **85**, 103 (2012).
29. А. Н. Белемук, Ю. М. Белоусов, В. П. Смилга, *ЖЭТФ* **111**, 730 (1997).