

Диэлектрические и магнитные свойства мультиферроика $\text{Tb}_{(1-x)}\text{Vi}_x\text{MnO}_3$: электродипольное стекло, самоорганизация локализованных носителей заряда

Е. И. Головенчиц¹⁾, В. А. Санина

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

Поступила в редакцию 13 апреля 2005 г.

Выращены и исследованы монокристаллы нового мультиферроика $\text{Tb}_{(1-x)}\text{Vi}_x\text{MnO}_3$. Наиболее подробно изучено полупроводниковое соединение с $x = 0.05$. При температурах $T \geq 165$ К в кристалле реализуется состояние электродипольного стекла. Локализованные носители заряда образуют проводящие капли электронов и дырок, которые располагаются преимущественно в тонких слоях на границах полярных областей. При “испарении” капель с ростом температуры наблюдаются скачки проводимости и емкости. Состояние капель управляется малым напряжением смещения. Дальний магнитный порядок возникает при температурах $T \leq 90$ К. При температурах существования локализованных носителей заряда наблюдается отрицательное магнитосопротивление.

PACS: 75.47.Lx, 76.50.+g, 77.80.-e

Представлены результаты исследования диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости и магнитосопротивления нового мультиферроика $\text{Tb}_{(1-x)}\text{Vi}_x\text{MnO}_3$, который является твердым раствором исходных соединений TbMnO_3 и ViMnO_3 . Последнее известно давно как мультиферроик с ферромагнитным и ферроэлектрическим упорядочением с температурами Кюри $T_C = 105$ К и $T_C = 750$ – 800 К, соответственно, и обладает моноклинной симметрией с пространственной группой $C2$ [1, 2]. Недавно было обнаружено, что TbMnO_3 , обладающий структурой ромбически искаженного перовскита (простр. гр. $Pbnm$), является мультиферроиком с магнитным и ферроэлектрическим упорядочением при температурах 40 и 30 К, соответственно [3]. При близких температурах упорядочения связь между магнитным и ферроэлектрическим состояниями максимальна. Выращивая кристаллы твердых растворов $\text{Tb}_{(1-x)}\text{Vi}_x\text{MnO}_3$, мы надеялись при малых значениях x получить мультиферроики со структурой перовскита, у которых, при сохранении близости температур магнитного и ферроэлектрического упорядочения, они окажутся более высокими, чем в TbMnO_3 . Полученные кристаллы $\text{Tb}_{(1-x)}\text{Vi}_x\text{MnO}_3$ при $x \leq 0.2$ действительно обладают структурой перовскита (простр. гр. $Pbnm$ имеют магнитное и полярное (электродипольное стекло) упорядочения и, в зависимости от значения x , являются диэлектриками или полупроводниками. В данной работе представ-

лены результаты исследования полупроводникового состава $\text{Tb}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{MnO}_{3+0.005}$. Симметрия кристалла установлена рентгеноструктурным фазовым анализом, а состав – флуоресцентным рентгеновским методом. Нестехиометрия по кислороду приводит к появлению электронных носителей заряда, которые обеспечивают подмешивание к основным ионам Mn^{3+} соответствующее количество ионов Mn^{4+} . В результате соединение $\text{Tb}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{MnO}_{3+0.005}$ является сильно компенсированным полупроводником.

Измерения емкости и проводимости производились в диапазоне частот 12 Гц – 100 кГц и интервале температур 5 – 350 К с помощью универсального моста LCR-819. Измерялись три конденсатора, изготовленные из образцов примерно одинаковой площади (~ 3 мм²) и разной толщины (0.4–1.5 мм). Контакты конденсаторов создавались напылением золота. Практическое совпадение величин удельной проводимости для образцов разной толщины свидетельствует о том, что измеряемые величины характеризуют объемные свойства конденсаторов.

В кристалле $\text{Tb}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{MnO}_{3+0.005}$ при температурах $T > 150$ К возникает состояние с очень большой емкостью ($\sim 10^3$ пФ), что в пересчете к величине эффективной диэлектрической проницаемости соответствует $\epsilon_{\text{eff}} \sim 5 \cdot 10^4$. Столь большие значения емкости обычно характерны для слоистых структур: сегнетоэлектрик – металл, p – n -переход в полупроводниках. Наблюдаются скачки емкости при температурах, возрастающих с ростом частоты (см. рис.1). В области низких температур, вплоть до 150 К, емкость

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

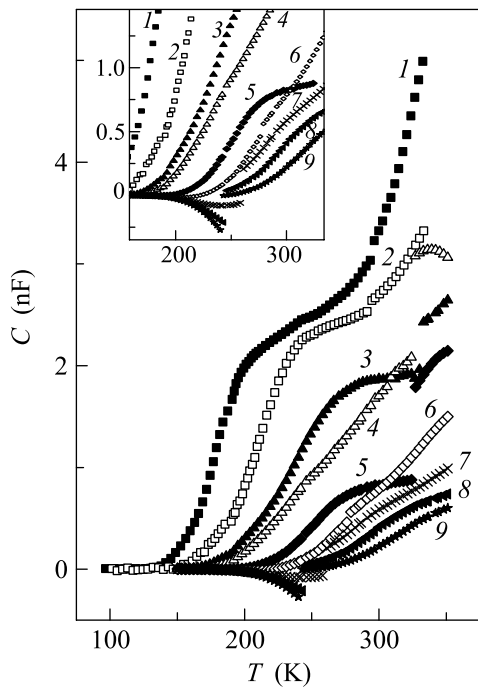


Рис.1. Температурная зависимость емкости для ряда частот (кГц): 1 – 0.012, 2 – 0.1, 3 – 0.5, 4 – 1.0, 5 – 5.0, 6 – 10.0, 7 – 20.0, 8 – 40.0, 9 – 66.7. Контакты нанесены на развитую плоскость кристалла (101). Переменное электрическое поле $\epsilon \parallel [101]$. На вставке – то же самое в более крупном масштабе вблизи скачков емкости

мала (3–4 пФ) и не зависит от температуры. Из рис.1 видно, что возрастание емкости неравномерно по частотам: при низких частотах (до 1 кГц) наблюдаются максимальные по величине ступеньки емкости. При этом в интервале температур 180–290 К рост емкости замедляется, а затем начинается новый рост при $T > 290$ –300 К. С ростом частоты ступеньки емкости сначала уменьшаются по величине, а начиная с частоты 20 кГц, емкость остается практически такой же, как и при низких температурах вплоть до $T \simeq 240$ К, вблизи которой наблюдается anomalous ее поведение, скачок и затем дальнейший рост с температурой (рис.1).

Наличие частотной дисперсии емкости говорит о неоднородности состояния, возникающего в кристалле при $T > 150$ К. При этом диэлектрический отклик кристалла на фиксированной частоте наблюдается преимущественно от ограниченных областей кристалла, имеющих времена жизни τ , для которых выполняется условие $\tau = 1/\omega$. Из данных рис.1 можно заключить, что диэлектрическое состояние более крупных областей кристалла, дающих отклик при низких частотах, существенно отличается от состоя-

ния мелких областей, которые дают отклик при высоких частотах.

Проводимость на постоянном токе σ_{dc} измерялась четырехконтактным методом, а проводимость на переменном токе σ_{ac} – емкостным методом. При этом σ_{dc} практически не отличалась от σ_{ac} при низких частотах (от 12 до 500 Гц). При температурах ниже 330 К низкочастотная проводимость имеет прыжковый характер с термоактивационным барьером $E_{A\sigma} \simeq 215$ мэВ. Наблюдаемое вблизи 330 К скачкообразное возрастание проводимости мы связываем с переходом от прыжковой к проводимости по зоне.

Как видно из рис.2, σ_{ac} нарастает с ростом частоты. Наблюдаемая частотная зависимость проводимости характерна для аморфных полупро-

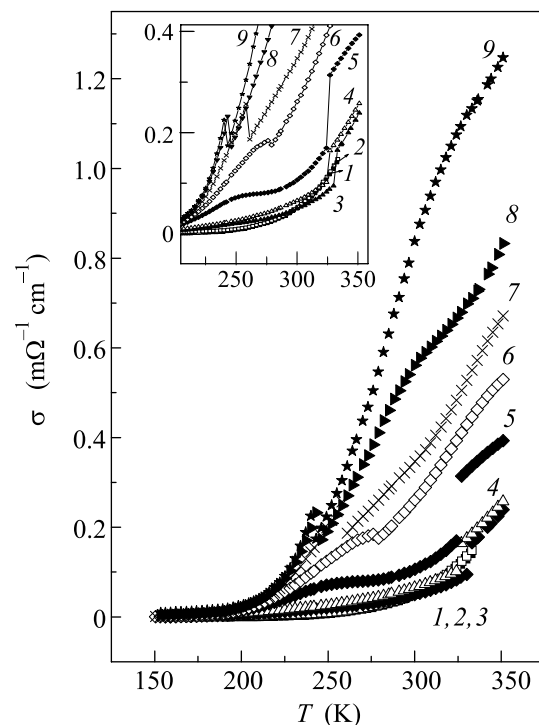


Рис.2. Температурная зависимость проводимости при тех же частотах, что и на рис.1. На вставке – скачки проводимости в более крупном масштабе

водников [4]. Однако, в отличие от последних, при частотах выше 20 кГц происходит скачкообразное уменьшение проводимости при $T \simeq 240$ К, совпадающей с температурой скачкообразного возрастания емкости при тех же частотах (см. рис.1). Мы полагаем, что носители заряда локализованы в мелких ограниченных областях кристалла, в то время как крупные области являются диэлектрическими. При $T \simeq 240$ К скачком изменяется состояние локализованных носителей заряда в мелких ограниченных

областях кристалла. Они скачком переходят на дно зоны проводимости, и состояние этих областей становится более диэлектрическим. При этом несколько увеличивается сквозная проводимость на низких частотах (см. рис.2).

Из температурных зависимостей емкости при низких частотах можно оценить величину активационного барьера для поляризуемости E_{AP} крупных областей кристалла. Если принять, что $T = T_f$ – температура максимума производной зависимости $C(T)$ при фиксированной частоте ω , то можно показать, что выполняется закон Аррениуса и $\tau = 1/\omega = \tau_0 \cdot \exp(E_{AP}/kT_f)$. При этом величина $E_{AP} = 275$ мэВ. Отметим, что активационные барьеры E_{AP} и $E_{A\sigma}$ не совпадают. При этом понятно, почему при температурах резкого нарастания емкости при низких частотах (рис.1) не проявляются максимумы диэлектрических потерь (рис.2) – потери, обусловленные проводимостью, значительно их превышают.

Дисперсионные кривые для емкости (поляризуемости), особенно в области низких частот (рис.1), подобны тем, которые обычно наблюдаются для структурных электродипольных стекол (типа спинового стекла) [5, 6]. Мы полагаем, что и в нашем случае частотная дисперсия обусловлена, как и обычно в стеклах, наличием релаксаторов с широким набором времен релаксации ($\tau_{\min} \ll \tau \ll \tau_{\max}$). Однако более тщательный анализ ситуации обнаруживает и некоторые отличия наблюдаемой нами картины от обычной для стекол. На рис.3 представлены частотные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости ($\text{Re } \epsilon$), позволяющие получить плотность состояний релаксаторов $D(1/\omega, T)$ [5, 6]. Обычно в спин-стекловых системах наблюдается линейная зависимость $\text{Re } \epsilon$ от $\ln \omega$, что говорит о том, что в пределах этой зависимости имеется постоянная по $1/\omega$ плотность состояний релаксаторов $D(1/\omega, T)$. В нашем случае (см. рис.3) имеются два участка постоянной плотности состояний

$$D_1 : (1/\omega)_{cr} < 1/\omega < (1/\omega)_{\max},$$

$$D_2 : (1/\omega)_{\min} < 1/\omega < (1/\omega)_{cr},$$

где $(1/\omega)_{cr} = 2 \cdot 10^{-5}$ с. Как видно из вставки на рис.3, для обоих наборов релаксаторов D_1 и D_2 имеется максимум при $T \simeq 165$ К, соответствующий температуре замерзания стекла. Видно, что для более мелкомасштабных областей структурных корреляций имеется также добавочный максимум D_2 при $T \simeq 240$ К. Напомним, что скачки емкости и проводимости при высоких частотах наблюдались как раз вблизи 240 К. Таким образом, в кристалле $\text{Tb}_{0.95}\text{Vb}_{0.05}\text{MnO}_{3+0.005}$

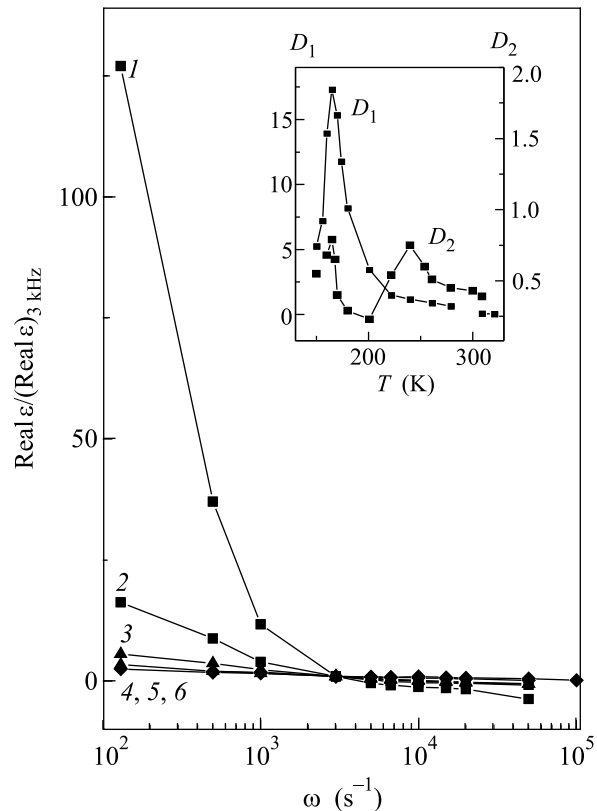


Рис.3. Частотная зависимость относительной $\text{Real } \epsilon$ для ряда температур (К): 1 – 180, 2 – 200, 3 – 220, 4 – 240, 5 – 280, 6 – 320. На вставке – температурная зависимость плотности состояний D_1 и D_2

при температурах выше 165 К возникает электродипольное стекло, состояние которого изменяется вблизи 240 К.

Рассмотрим более подробно особенности поведения высокочастотной проводимости. Как видно из рис.4, проводимость σ_{ac} значительно превышает σ_{dc} в температурном интервале 200–300 К. При более высоких температурах, когда возникает проводимость по зоне, нет различий между двумя типами проводимости – частотная дисперсия исчезает. На рис.4 при высоких частотах скачок σ_{ac} при $T \simeq 240$ К проявляется на фоне широкого максимума σ_{ac} . Естественно этот максимум отнести к локализованным носителям заряда. Если принять, что максимум σ_{ac} наблюдается при выполнении условия $\omega\tau = 1$, то, принимая $\tau = \tau_0 \cdot \exp(E_A/kT)$, получим величину $E_A = 280$ мэВ, то есть $E_A \simeq E_{AP}$. Таким образом, состояние локализованных носителей заряда определяется полярным состоянием кристалла. При этом можно считать, что наиболее крупные ограниченные области в кристалле с плотностью состояний D_1 являются диэлектрическими и обладают большой поляризу-

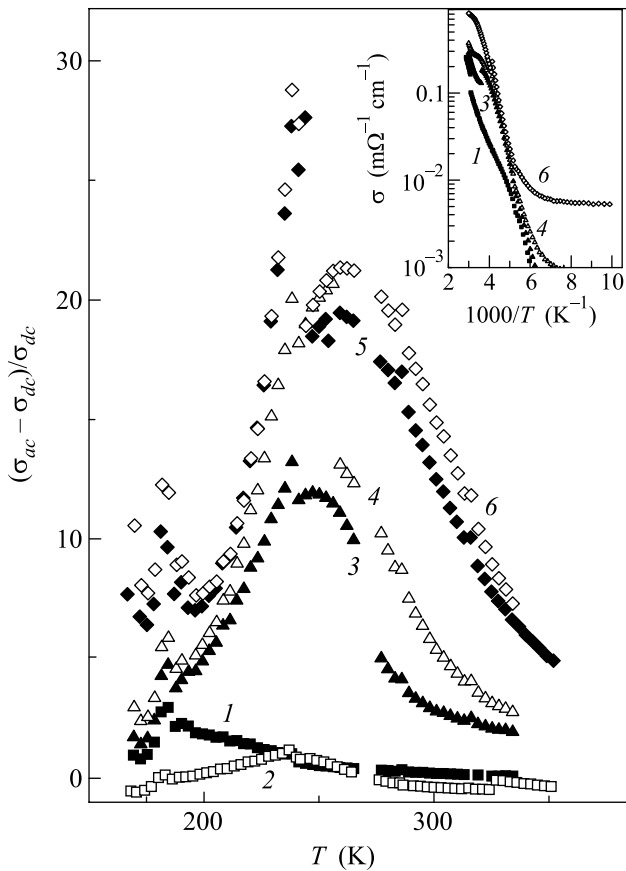


Рис.4. Температурная зависимость относительной проводимости σ_{ac} для ряда частот (кГц): 1 – 1.0, 2 – 5.0, 3 – 10.0, 4 – 20.0, 5 – 40.0, 6 – 50. На вставке – σ_{ac} vs $1000/T$ для некоторых частот основного рисунка

емостью, а в мелких областях, с плотностью состояний D_2 , сосредоточены локализованные носители заряда, которые изменяют состояние при $T \approx 240$ К.

На скачки проводимости и емкости при высоких частотах существенно влияет напряжение смещения U_{\pm} (см. рис.5). При увеличении U_{\pm} состояние сначала изменяется слабо, а затем скачком при $U_{\pm} \approx 0.43$ В. Таким образом, смещение ~ 5 В · см⁻¹ убирает замедление роста и скачок емкости. Теперь нарастание емкости и проводимости начинается с температуры 165 К. При этом активационный барьер для носителей заряда такой же, как у σ_{dc} .

Обратимся теперь к анализу экспериментально наблюдаемой картины. Как уже отмечалось, в кристалле $Tb_{0.95}Vi_{0.05}MnO_{3+0.005}$ имеются носители двух знаков – электроны и дырки с близкой концентрацией. Кроме того, имеется широкий набор ограниченных полярных областей (электродипольное стекло), то есть носители заряда находятся в среде со случайным потенциалом. Для такой ситуации применима

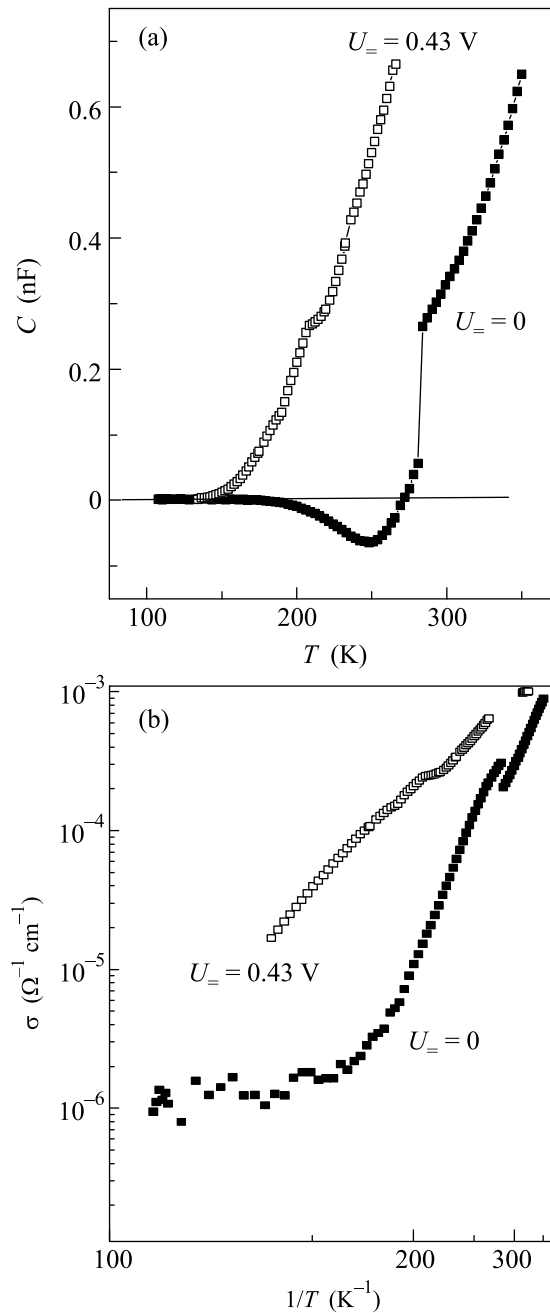


Рис.5. Влияние напряжения смещения ($U_{\pm} \parallel e$) при частоте 20 кГц на: (а) емкость и (б) проводимость

модель Эфроса и Шкловского [7], описывающая образование проводящих капель электронов и дырок в аморфном полупроводнике с сильной компенсацией.

В кристалле $Tb_{0.95}Vi_{0.05}MnO_{3+0.005}$ случайный потенциал решетки образован сосуществованием широкого набора полярных областей разного размера и ориентации поляризации. В этой ситуации возникает самоорганизация локализованных носителей заряда. Носители будут стремиться располагаться на границах полярных областей с противоположно ориентиро-

ванной поляризацией, для которых максимален скачок электрического поля. Такие носители окажутся наиболее локализованными и будут приводить к уменьшению поляризуемости (емкости) при высоких частотах, в интервале температур, пока эта локализация сохраняется. При этом имеются также и носители заряда, которые локализируются на границах полярных областей с меньшими скачками электрического поля, формируя широкий максимум (см. на рис.4).

Барьеры для локализованных носителей заряда на высоких частотах в интервале температур до скачка проводимости оказались в диапазоне значений 0.21–0.28 эВ в зависимости от частоты – чем выше частота, тем больше барьер (см. вставку к рис.4). Исходя из того, что атомный масштаб в одну постоянную решетки соответствует барьеру 1 эВ, можно оценить толщину слоя, в котором располагаются носители – ~ 4 –5 постоянных решетки. При столь малом расстоянии между носителями возникает сильное кулоновское отталкивание, которое уменьшает активационный барьер для “испарения” пар таких носителей (см. [4]). Ясно, что носители заряда могут локализоваться на границах между полярными областями только такой ширины, для которой кулоновское отталкивание не превышает поляризационного барьера. То есть должен существовать критический размер ширины границы и, соответственно, предельно высокая частота F_{cr} , до которых возможно наблюдение скачков проводимости и емкости. Измерения при $F = 1$ МГц показали отсутствие скачков. Таким образом, можно утверждать, что $100 \text{ кГц} < F_{cr} < 1 \text{ МГц}$. Мы полагаем, что скачки емкости и проводимости на высоких частотах вблизи 240 К обусловлены “испарением” капель носителей заряда, локализованных на самых тонких границах полярных областей. Ясно также, почему малое напряжение смещения, которое реально усиливается на много порядков при приложении к столь тонким слоям, приводит к уменьшению поляризационного барьера и “испарению” капель.

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис.6) показало наличие аномалий при $T \simeq 6 \text{ К}$ и $T \simeq 90 \text{ К}$, которые свидетельствуют о магнитных фазовых переходах. Первый переход скорее всего относится к подсистеме ионов Tb, а второй – к подсистеме ионов Mn. Как видно из вставки к рис.6, в интервале температур существования локализованных носителей заряда имеется отрицательное магнитосопротивление. Наблюдается явная корреляция между видом зависимости $\sigma_{ac}(T)$ (рис.4) и температурной зависимостью маг-

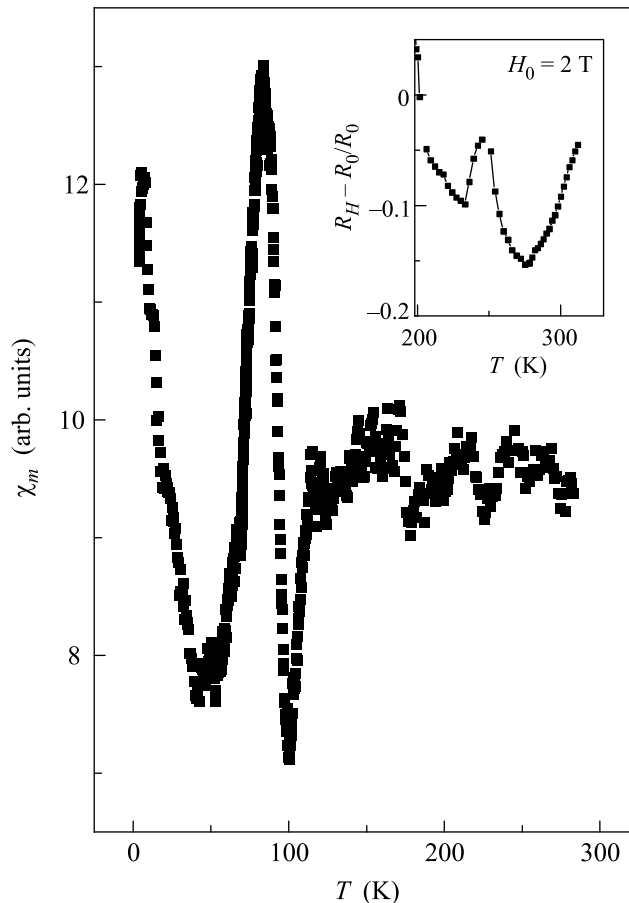


Рис.6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости при ориентации переменного магнитного поля $\mathbf{h} \perp \mathbf{b}$, частота 10 кГц. На вставке – отрицательное магнитосопротивление, измеренное на постоянном токе, при приложении магнитного поля $H_0 = 2 \text{ Тл}$, $H_0 \perp \mathbf{b}$

нитосопротивления (вставка к рис.6). Таким образом, в изучаемом манганите сосуществуют полярные области различного размера и имеются одновременно ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} . При этом традиционное для манганитов с колоссальным магнитосопротивлением фазовое расслоение происходит в нашем случае специфическим образом – полярные области в электродипольном стекле являются диэлектрическими и содержат преимущественно ионы Mn^{3+} , а проводящие капли на границах полярных областей, существующие при температурах 190–290 К, являются ферромагнитно коррелированными (суперпарамагнитными) и приводят к появлению отрицательного магнитосопротивления.

Таким образом, твердый раствор $\text{Tb}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{MnO}_{3+0.005}$ с малой концентрацией ионов Vi обладает симметрией ромбически искаженного перовскита и является мультиферроиком, для которого температуры магнитного упорядочения

и возникновения полярного состояния (электродипольного стекла) значительно выше, чем в чистом составе $TbMnO_3$. Изученный состав является сильно компенсированным полупроводником, в котором наблюдается самоорганизация локализованных носителей заряда.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-16328, частично грантами “Фундаментальные исследования” Президиума РАН (проект “Квантовая макрофизика”) и Отделения физических наук РАН (проект “Фазовые переходы в конденсированных средах”).

1. В. А. Боков, И. Е. Мыльникова, С. А. Кижаяев и др., ФТТ 3695 (1965).
2. Т. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada et al., Phys. Rev. **B67**, 180401(R) (2003).
3. Т. Kimura, Т. Goto, Н. Shintani et al., Nature **426**, 55 (2003).
4. А. R. Long, Adv. Phys. **31**, 587 (1982).
5. С. Л. Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стеклах*, М.: Наука, 1989, стр. 152.
6. E. Courtens, Phys. Rev. **B33**, 2975 (1986).
7. Б. И. Шкловский и А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, 1979, стр. 416.