

06,05

Замороженное суперпараэлектрическое состояние локальных полярных областей в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$

© В.А. Санина, Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенниц, М.П. Щеглов

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

E-mail: sanina@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 6 сентября 2017 г.)

Проведено сравнительное исследование диэлектрических свойств и электрической поляризации в мультиферроиках GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ в диапазоне температур 5–330 К. Изучались свойства поляризации в сегнетоэлектрическом состоянии при $T \leq T_C = 30$ К, которое формируется за счет зарядового упорядочения и обменной стрикции. Исследовались также свойства локальных полярных областей фазового расслоения, формируемых в изучаемых кристаллах, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} . Эти области обладают электрической поляризацией, существующей в интервале температур от 5 К до неких температур $T_f \gg T_C$. Такая высокотемпературная поляризация обусловлена замороженным суперпараэлектрическим состоянием локальных полярных областей.

Работа поддержана Правительством Российской Федерации (проект № 14.B25.31.0025).

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45558.260

1. Введение

Манганиты RMn_2O_5 (R — редкоземельный ион) являются типичными представителями мультиферроиков, в которых сегнетоэлектрическое упорядочение индуцируется и управляется магнитным порядком. Характерные значения температур Кюри T_C и Нееля T_N составляют 30–35 К и 40–45 К соответственно [1,2]. До последнего времени установленным фактом считалось, что RMn_2O_5 характеризуется при комнатной температуре центросимметричной пр.гр. $Pbam$, которая запрещает существование электрической поляризации. Для объяснения наблюдаемой поляризации в RMn_2O_5 при $T < 30$ –35 К была предложена модель обменной стрикции, обусловленной зарядовым упорядочением ионов марганца разной валентности (Mn^{3+} и Mn^{4+}) вдоль оси b [3]. Таким образом, полагалось, что электрическая поляризация в RMn_2O_5 существует только при температурах $T \leq T_C$, при которых специального типа дальний магнитный порядок и зарядовое упорядочение индуцируют нецентросимметричность решетки.

Характерной особенностью RMn_2O_5 является наличие равного количества ионов марганца Mn^{3+} (содержащих $3t_{2g}$ -, $1e_g$ -электронов на $3d$ -оболочке) и Mn^{4+} (с $3t_{2g}$ -, $0e_g$ -электронов), что обеспечивает условия для появления диэлектрического зарядового упорядочения. Ионы Mn^{4+} имеют октаэдрическое кислородное окружение и расположены в слоях с $z = 0.25c$ и $(1 - z) = 0.75c$. Ионы Mn^{3+} имеют нецентральное локальное окружение в виде пятиугольных пирамид и расположены в слоях с $z = 0.5c$. Ионы R^{3+} с окружением, подобным Mn^{3+} , расположены в слоях с $z = 0$ [4]. Зарядовое упорядочение и конечная вероятность переноса e_g -электронов между парами ионов Mn^{3+} – Mn^{4+}

(двойной обмен [5,6]) являются ключевыми факторами, определяющими электрические полярные состояния RMn_2O_5 при всех температурах. Как отмечалось выше, низкотемпературное сегнетоэлектрическое состояние при $T \leq T_C$ обусловлено зарядовым упорядочением вдоль оси b [3]. Перенос же e_g -электронов между парами ионов Mn^{3+} – Mn^{4+} , расположенными в соседних слоях, перпендикулярных оси c , приводит к образованию локальных областей фазового расслоения с иным распределением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} по сравнению с исходной матрицей кристалла. Эти локальные области в RMn_2O_5 являются полярными и существуют от самых низких температур до температур выше комнатной [7–10].

В недавно опубликованной статье [11] сообщалось о структурном исследовании методами резонансной синхротронной рентгеновской дифракции и геометрической оптимизации на основе первопринципных расчетов для серии кристаллов RMn_2O_5 с различными R ионами при комнатной температуре. Авторы обнаружили наряду с интенсивными рефлексами, соответствующими пр.гр. $Pbam$, также значительно более слабые рефлексы, которые не могли быть описаны центральной симметрией. Привлекая физические аргументы, авторы пришли к заключению, что реальная симметрия RMn_2O_5 описывается моноклинной нецентросимметричной группой Pm , допускающей существование поляризации вдоль оси b . Это означало, что в RMn_2O_5 и в парамагнитной фазе, вплоть до комнатной температуры, должно существовать сегнетоэлектрическое упорядочение иной природы, которое при $T < 30$ –35 К сосуществует с преобладающей по величине электрической поляризацией обменно-стрикционной природы. Природа такого добавочного упорядочения в [11] не обсуждалась.

В ряде $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R = \text{Eu}, \text{Bi}$ и Gd) нами изучалась температурная эволюция диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости и проводимости) в широком интервале температур 5–330 К [7–10]. Были установлены два факта.

Во-первых, характерные для фазового перехода в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние бездисперсионные максимумы диэлектрической проницаемости (ϵ') и диэлектрических потерь (ϵ'') наблюдались вдоль оси b только вблизи $T = T_C \approx 30\text{--}35$ К. В интервале температур 35–330 К таких максимумов не наблюдалось вдоль всех осей. Это свидетельствовало о том, что второго высокотемпературного фазового перехода в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние в этом температурном интервале не возникает.

Во-вторых, в параэлектрической области в интервале температур 100–330 К наблюдались зависящие от частоты аномалии диэлектрической проницаемости и проводимости, характерные для локальных полярных областей. Размеры этих областей были достаточны для того, чтобы в них возникало иное, чем в матрице, структурное упорядочение. Об этом свидетельствовало расщепление брэгговских пиков на два рефлекса [7–10]. Эти результаты позволили утверждать, что в $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R = \text{Eu}, \text{Bi}$ и Gd) в параэлектрической области было обнаружено суперпараэлектрическое состояние.

Локальные полярные области формируются в $R\text{Mn}_2\text{O}_5$, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} , за счет процессов фазового расслоения, аналогично манганитам LaAMnO_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) [6,12]. Динамически равновесные изолированные области фазового расслоения образуются в матрице исходного кристалла самопроизвольно, за счет процессов самоорганизации. При легировании $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R = \text{Eu}, \text{Gd}$) ионами Ce^{4+} концентрация таких областей увеличивается и при температурах выше 180 К возникает взаимодействие между ранее изолированными локальными полярными областями, формирующее 2D-сверхструктуры, перпендикулярные оси c . В таких сверхструктурах чередовались слои исходной матрицы и областей фазового расслоения. Ширины слоев при комнатной температуре достигали 700–900 Å [7,8]. При низких температурах ($T \leq T_C \approx 30\text{--}40$ К) локальные области фазового расслоения представляли собой изолированные 1D-сверхрешетки ферромагнитных слоев, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} в различных соотношениях. В них наблюдался набор ферромагнитных резонансов и электрическая поляризация [9,10,13–15] в направлении их магнитного и электрического полей соответственно.

В [9,10] было показано, что в $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R = \text{Gd}, \text{Bi}$) ниже неких температур в парамагнитной области, различных для разных осей кристалла, возникает замороженное суперпараэлектрическое состояние. Отклик такого состояния на приложенное электрическое поле E имеет вид петель гистерезиса электрической поляризации, ориентированной вдоль поля. Замороженное суперпараэлектрическое состояние для локальных сегнетоэлектрических областей в диэлектрической центральносимметричной

матрице было рассмотрено ранее теоретически [16], но экспериментально впервые было обнаружено в $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R = \text{Gd}, \text{Bi}$) [9,10]. Был разработан адаптированный для случая изучения поляризации, обусловленной наличием локальных динамических полярных областей, PUND (Positive Up Negative Down) метод измерения петель гистерезиса [9,10]. Этот метод позволяет вычлест из петель гистерезиса вклад проводимости таких областей.

В настоящей работе приводятся результаты сравнительного изучения диэлектрических свойств и электрической поляризации GdMn_2O_5 (GMO) и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (GCMO) в интервале температур 5–330 К. Приводятся результаты анализа электрической поляризации, измеренной двумя различными методами: методом термостимулированного пиротока и методом петель гистерезиса (PUND-методом). Такое сравнение позволило разделить вклады в поляризацию низкотемпературного полярного порядка обменно-стрикционной природы и замороженного суперпараэлектрического состояния локальных полярных областей. Это же позволило понять свойства поляризаций локальных полярных областей, возникающих при различных способах приложения внешнего электрического поля в этих двух методах измерения.

Выбор объектов исследования обусловлен следующими обстоятельствами. В GMO [8,17,18] наблюдалась аномально высокая поляризация вдоль оси b ($P_b = 0.25\text{--}0.35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) при $T \leq 30$ К. Обычные значения P_b в $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ равны $0.03\text{--}0.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [2]. По сравнению с другими $R\text{Mn}_2\text{O}_5$, GMO обладает и необычными магнитными свойствами. В [17] было показано, что обе магнитные его подсистемы (Mn и Gd) сильно взаимодействуют друг с другом, формируя общий параметр порядка. Несοизмеримая магнитная структура с волновым вектором $q = (0.49, 0, 0.18)$ возникает в температурном интервале $T_{N1} = 33$ К – $T_{N2} = 30$ К. При $T = T_{N2}$ происходит lock-in переход в соизмеримую магнитную фазу с волновым вектором $q = (1/2, 0, 0)$, которая существует до самых низких температур. Полярный порядок в GMO наблюдается при $T \leq T_C = T_{N2}$ [17]. Отметим, что ранее спектр антиферромагнитного резонанса, характерного для одноосной коллинеарной антиферромагнитной структуры с волновым вектором $q = (1/2, 0, 0)$ был обнаружен в GMO при $T \leq 30$ К [19,20]. Необычные магнитное и полярное состояния в GMO обусловлены свойствами основного состояния ионов Gd^{3+} ($^8S_{7/2}$) с большим спином $S = 7/2$. Эти ионы слабо взаимодействуют с решеткой, но вызывают сильный однородный Gd-Mn обмен. Такой обмен усиливает обменную стрикцию и полярный порядок вдоль оси b . Сравнительный анализ магнитных свойств GMO и GCMO приведен в [15]. Намагниченность легированного кристалла несколько меньше, 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. Температуры Кюри-Вейса

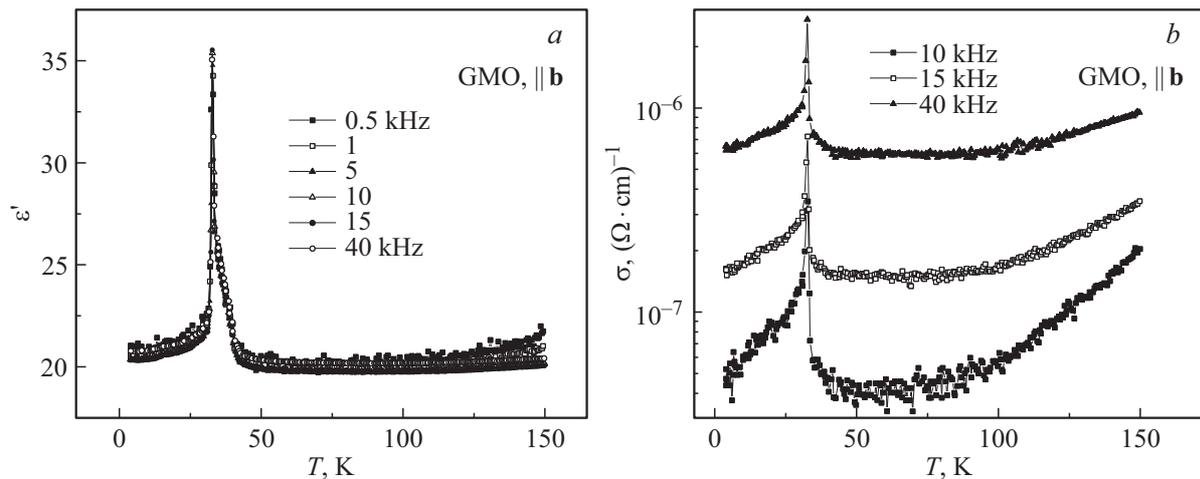


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' (a) и проводимости σ (b) для GMO вдоль оси b при частотах, указанных на рисунках.

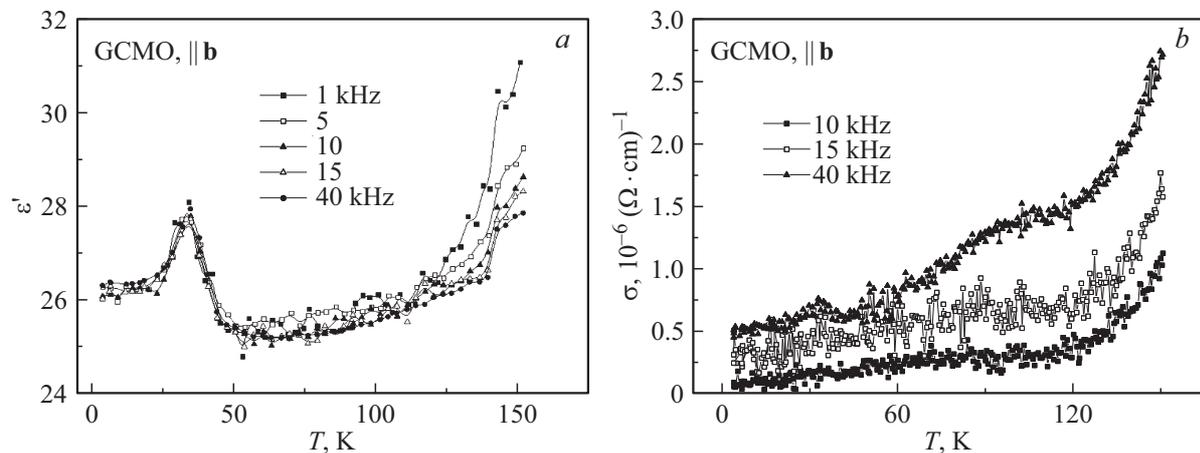


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' (a) и проводимости σ (b) для GCMO вдоль оси b при частотах, указанных на рисунках.

T_{CW} практически совпадают с T_N GMO, т.е. магнитные состояния обоих кристаллов не являются фрустрированными.

В GMO и GCMO, отличающихся концентрациями локальных полярных областей фазового расслоения, представляло интерес сравнительное изучение электрической поляризации, индуцированной такими областями.

2. Экспериментальные результаты и их анализ

Монокристаллы GMO и GCMO выращивались методом спонтанной кристаллизации [21,22]. Они имели форму пластинок толщиной 2–3 мм и площадью 3–5 мм². Для измерения диэлектрических свойств и поляризации изготавливались плоские конденсаторы толщиной 0.3–0.6 мм и площадью 3–4 мм². 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 [23–25]. 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 [9,10].

2.1. Диэлектрические свойства GMO и GCMO. Прежде всего обратимся к данным для актуальной для GMO оси b . На рис. 1, a и b представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' и проводимости σ для ряда частот. На рис. 2, a

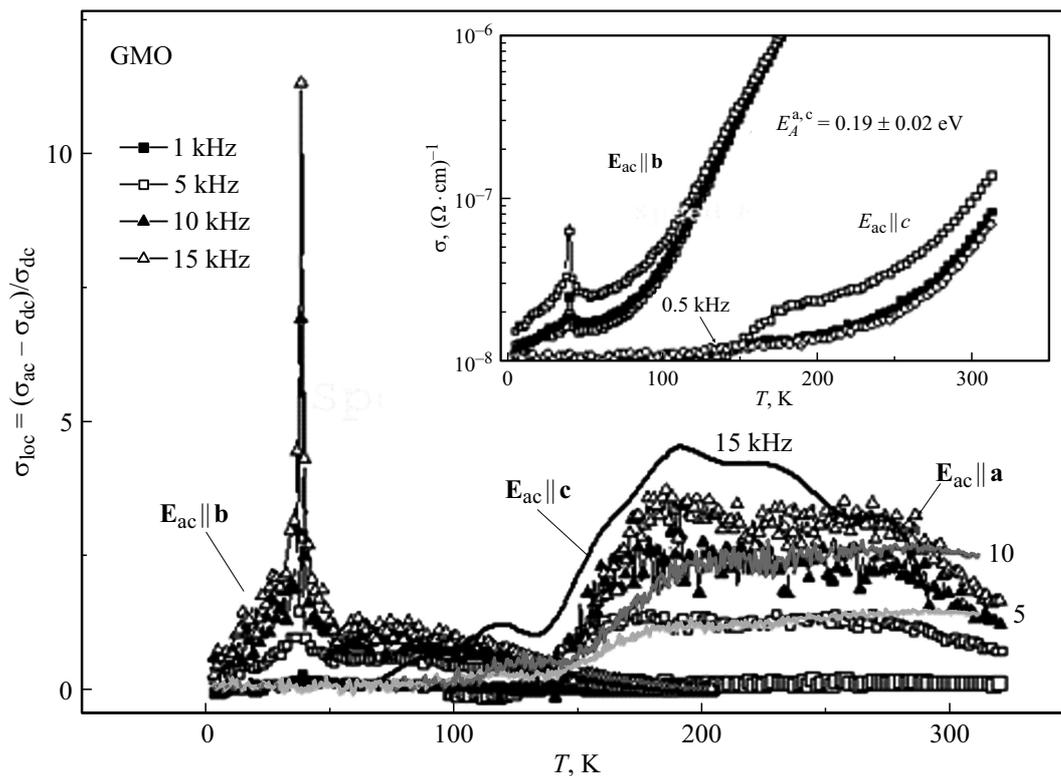


Рис. 3. Температурные зависимости локальной проводимости $\sigma_{loc} = (\sigma_{ac} - \sigma_{dc})/\sigma_{dc}$ для GMO вдоль всех осей кристалла при частотах, обозначенных на рисунке. Проводимости σ_{loc} вдоль оси c обозначены линиями, вдоль осей a и b — точками. На вставке показаны температурные зависимости проводимости σ вдоль осей a и c для ряда частот, обозначенных на рисунке.

и b приведены такие же зависимости для GCMO на тех же частотах. Из сравнения рис. 1, a и 2, a видно, что как в GMO, так и в GCMO вблизи $T_C \approx 30$ К наблюдаются бездисперсионные максимумы ϵ' , характерные для фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние. При этом максимум в GMO значительно более интенсивный и узкий в сравнении с GCMO. Это означает, что полярный порядок при $T \leq T_C = 30$ К в GMO значительно более однороден. Скорее всего, основным источником неоднородности полярного состояния в обоих кристаллах являются области фазового расслоения, концентрация которых в легированном кристалле значительно больше. Полярный порядок при $T \leq T_C$ в обоих кристаллах относится к их исходной матрице. Заметный рост ϵ' с температурой в обоих случаях начинается при $T > 125$ К.

На рис. 1, b и 2, b показана температурная зависимость проводимости для GMO и GCMO соответственно. Мы имеем дело с действительной частью проводимости $\sigma_1 = \omega \epsilon'' \epsilon_0$ [25], которая вычисляется из диэлектрических потерь ϵ'' (измеряется тангенс диэлектрических потерь $\text{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$). Здесь ω — угловая частота, а ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Проводимость σ_1 , обозначаемая в дальнейшем σ , зависит как от частоты, так и от температуры. Низкочастотная часть проводимости является бездисперсионной и относится к сквозной проводимости σ_{dc} . Проводимость σ_{ac} обладает

частотной дисперсией. В нашем случае (см. рис. 1, b и 2, b), чем выше частота, тем выше проводимость. Такая частотная дисперсия характерна для локальной проводимости внутри ограниченных областей кристалла с энергетическим барьером на их границах [25]. Мы полагаем, что в нашем случае локальная проводимость обусловлена областями фазового расслоения, а сквозная проводимость относится к исходной матрице кристалла. Вблизи 30 К в GMO виден бездисперсионный максимум проводимости, обусловленный максимумом ϵ'' вблизи сегнетоэлектрического перехода. В GCMO этот максимум едва намечен. Величина фоновой проводимости, которую мы связываем с областями фазового расслоения, в GCMO значительно больше, чем в GMO (см. рис. 1, b и 2, b). Заметный рост проводимости с температурой в обоих кристаллах начинается при $T > 125$ К.

Относительная локальная проводимость $\sigma_{loc} = (\sigma_{ac} - \sigma_{dc})/\sigma_{dc}$ характеризует отношение локальной проводимости к сквозной проводимости. На рис. 3 приведен вдоль различных осей GMO интервал температур, в котором σ_{loc} превышает сквозную проводимость. На вставке к рис. 3 приведены температурные зависимости σ вдоль осей b и c . Вдоль оси b вблизи T_C также видны максимумы проводимости. Видно также, что вдоль оси b сквозная проводимость начинает нарастать и превышает уровень σ_{loc} вблизи 100 К. Вдоль осей a и c , напротив, локальная проводимость начинает

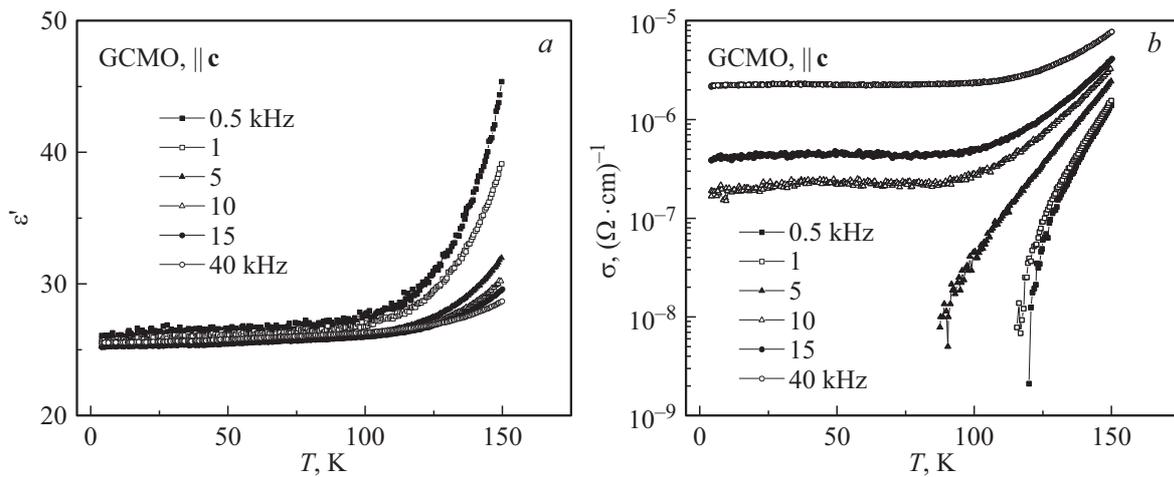


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (a) и проводимости σ (b) для GCMO вдоль оси c при частотах, указанных на рисунках.

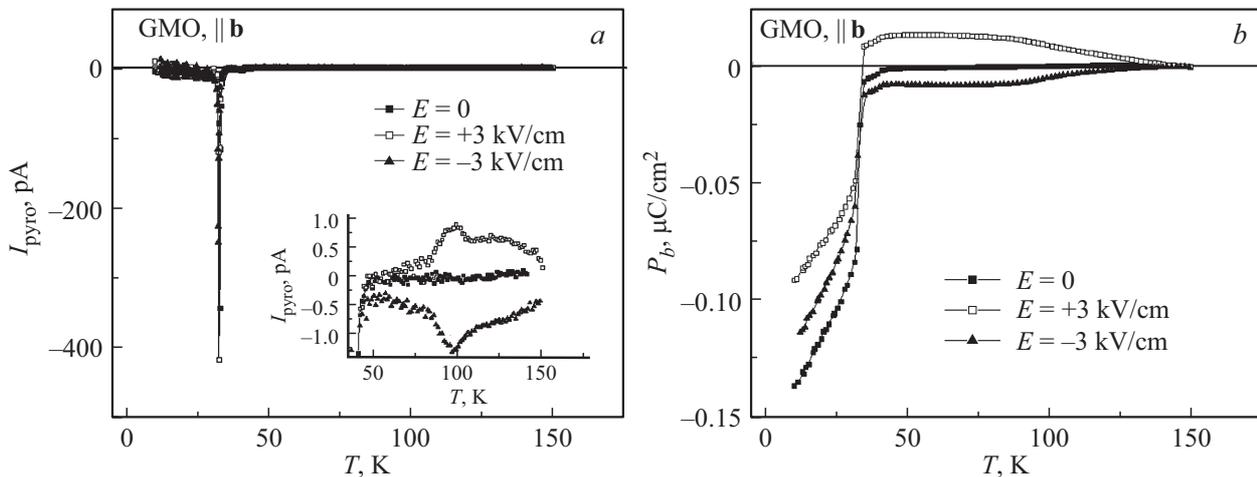


Рис. 5. Температурные зависимости термоактивированного пиротока $I_{\text{пиротока}}$ (a) и поляризации P_b (b) для GMO вдоль оси b в электрических полях $E = 0, \pm 3$ kV/cm. На вставке к рис. 5, a в большем масштабе показана температурная зависимость пиротока $I_{\text{пиротока}}$ в интервале температур 50–150 K.

проявляться только выше 100 K и превышает сквозную проводимость вплоть до комнатной температуры, мало изменяясь по величине. При этом поведение σ_{loc} вдоль осей a и c подобно. По скачкам σ в интервале температур 90–150 K (см. вставку к рис. 3) определен активационный барьер на границах локальных областей фазового расслоения, который в GMO оказался 0.2 eV. Отметим, что изучение подобных свойств в ряде RMn_2O_5 ($R = \text{Eu, Gd, Bi}$) [7,9,10] показало, что во всех этих кристаллах заметный рост ϵ' и σ начинается вблизи 100–125 K и активационные барьеры, соответствующие такой температурной зависимости, близки и составляют 0.2–0.3 eV. Мы полагаем, что они обусловлены изменением состояния Mn^{3+} и Mn^{4+} ионов. Оказалось, что аналогичная ситуация имеет место и в GCMO [8]. Для примера, на рис. 4, a и b представлены температурные зависимости ϵ' и σ для GCMO вдоль оси c для ряда

частот, демонстрирующие их рост при $T > 100$ K. При этом величины ϵ' и σ в GCMO значительно больше, чем в GMO. Эти факты свидетельствуют о том, что области фазового расслоения в GMO и GCMO подобны, но их концентрация в GCMO значительно больше. Отметим, что при более высоких температурах происходит новое формирование локальных областей в RMn_2O_5 ($R = \text{Eu, Gd, Bi}$) [7,10] и легированных $\text{EuCeMn}_2\text{O}_5$ и GCMO [7,8]. Естественно, при этом происходит и рост локальной проводимости за счет локализации носителей в более глубоких потенциальных ямах в решетке с барьерами, превышающими 0.5 eV. Эти барьеры зависят также и от типа R ионов.

2.2. Электрическая поляризация измеренная методом пиротока. На рис. 5, a и b приведены температурные зависимости пиротока и поляризации P_b в GMO вдоль оси b . Они измерялись как в первород-

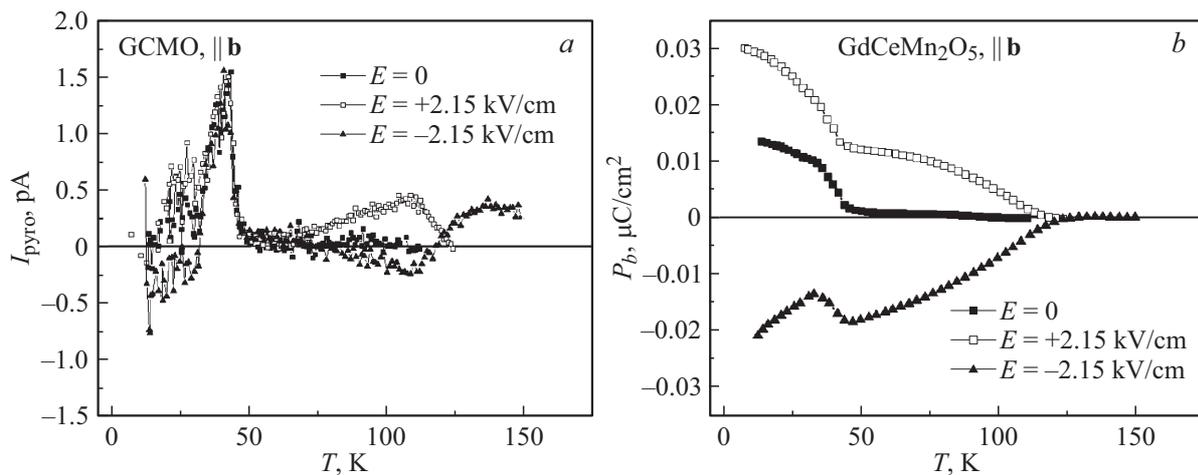


Рис. 6. Температурные зависимости пиротока $I_{\text{пирото}}$ (а) и поляризации P_b (б) для GCMO вдоль оси b в электрических полях $E = 0, \pm 2.15 \text{ kV/cm}$.

ном кристалле (без предварительной его поляризации в электрическом поле, т.е. при $E = 0$), так и после длительного по времени (40–45 min) приложения поляризирующего поля $E = \pm 3 \text{ kV/cm}$ во время остывания образца от 300 до 5 К. На рис. 5, а виден интенсивный узкий максимум пиротока вблизи $T_C = 30 \text{ K}$, амплитуда которого в приложенных полях $E = \pm 3 \text{ kV/cm}$ лишь уменьшается. Таким образом, в сегнетоэлектрическом состоянии *as grown* образец однородно упорядочен во внутреннем электрическом поле образца. Это подтверждает обменно-стрикционную природу поляризации в GMO вдоль оси b , обусловленную зарядовым упорядочением пар ионов $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ вдоль этой оси. У этих пар ионов чередуется ферромагнитная и антиферромагнитная ориентация их спинов. Существенная разница сильного двойного обмена ферромагнитных пар и слабого косвенного антиферромагнитного обмена приводит при $T \leq T_C$ к обменной стрикции и нарушению центральной симметрии кристалла вдоль оси b [3]. Сильное внутреннее электрическое поле вдоль оси b имеет неоднородную структуру типа *staggered field*. Приложение слабого однородного внешнего поля E может лишь слегка разрушить это внутреннее поле и уменьшить поляризацию (см. рис. 5, б). На рис. 5, а и б показано, что имеется асимметрия в величинах пиротока и поляризации при приложении внешнего поля вдоль направления внутреннего поля или против него. На вставке к рис. 5, а в большем масштабе показаны температурные зависимости пиротока в интервале температур 50–150 К. Вблизи 100 К видны слабые, широкие максимумы пиротока, которые наблюдаются лишь в случае предварительной поляризации образца в полях $E = \pm 3 \text{ kV/cm}$. Это свидетельствует о появлении добавочной (значительно более слабой) поляризации, также направленной вдоль оси b , существующей в интервале температур 5–135 К. Мы полагаем, что такая поляризация обусловлена локальными полярными областями

фазового расслоения. Из сравнения рис. 5, б и 3 видно, что вдоль оси b имеется корреляция в температурных зависимостях локальной проводимости и высокотемпературной поляризации GMO. Вблизи 135 К бездисперсионная σ_{ac} областей фазового расслоения сравнивается со сквозной проводимостью ($\sigma_{loc} \approx 0$) и имеется затянутый по температуре хвост как у локальной проводимости (рис. 3), так и у поляризации P_b (рис. 5, б).

На рис. 6, а и б для GCMO вдоль оси b представлены температурные зависимости пиротока и поляризации соответственно. Вблизи T_C наблюдается бездисперсионный широкий максимум пиротока при $E = 0$, который в 250 раз менее интенсивный, чем в GMO. Это означает, что исходное зарядовое упорядочение Mn^{3+} и Mn^{4+} ионов вдоль оси b сильно разрушено легированием. Наличие такого максимума свидетельствует о сохранении значительно ослабленной поляризации обменно-стрикционной природы в GCMO, скорее всего относящейся к исходной матрице. Существует также и поляризация, обусловленная полярными областями фазового расслоения, которая фиксируется только при приложении внешнего поля $E = \pm 2.15 \text{ kV/cm}$. Это предельное поле, которое может быть приложено к образцу. В большем поле в кристалле возникает электрический пробой. Отметим, что для высокотемпературной поляризации также наблюдается асимметрия в величинах поляризации для разнонаправленных полей E .

На рис. 7, а и б для GCMO вдоль оси c показаны температурные зависимости пиротока и поляризации соответственно. В этом направлении нет низкотемпературной поляризации обменно-стрикционной природы, но отклик локальных полярных областей фазового расслоения на электрическое поле $E \parallel c$ в виде пиротока и поляризации существует. Несмотря на то что в GCMO вдоль оси c диэлектрическая проницаемость и проводимость больше (рис. 4, а и б), удается приложить большее поле $E = \pm 7.3 \text{ kV/cm}$. Мы связываем это с послойным рас-

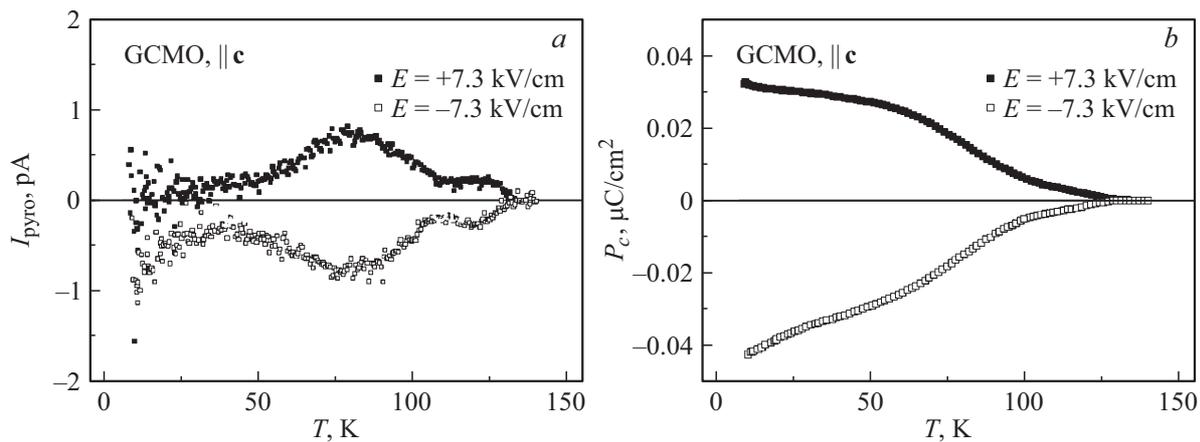


Рис. 7. Температурные зависимости пиротока $I_{\text{пирото}}$ (а) и поляризации P_c (б) для GCMO вдоль оси c в электрических полях $E = 0, \pm 7.3 \text{ kV/cm}$.

пределением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в плоскостях, перпендикулярных оси c . Из-за большей концентрации областей фазового расслоения по сравнению с GMO, в GCMO формируется 2D-сверхструктура [8]. Это значительно уменьшает сквозную проводимость вдоль оси c и дает возможность приложить большее поле E . Наблюдаемые величины пиротока и поляризации вдвое больше тех, которые наблюдаются в GCMO вдоль оси b . Существуют они в том же интервале температур 5–135 К и также являются асимметричными по отношению к разнонаправленным полям $\pm E$.

2.3. Поляризация, измеренная PUND-методом. Сравнение с методом пиротока. В этом разделе мы проведем сравнительный анализ электрической поляризации, измеренной методами пиротока и петель гистерезиса. При измерении петель гистерезиса PUND-методом изучаются динамические петли гистерезиса в виде непосредственного отклика *as-grown* образца на короткие импульсы электрического поля. При этом измеряется внутренняя поляризация, вклад в поляризацию проводимости исключается [9,10]. При измерении же поляризации методом пиротока изучается статическая поляризация, установившаяся, как отмечалось выше, в результате длительного воздействия поляризующего поля E .

На рис. 8, а показаны петли гистерезиса GMO вдоль оси b , измеренные при приложении импульсов электрического поля E , длительностью 2 мс с амплитудой до 5 кВ/см. Мы также изучали влияние на эту поляризацию приложенного магнитного поля $H = 6 \text{ Т}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Сравнение рис. 8, а и 5, б показывает, что поляризация, измеренная пиротокком при $E = 0$ при $T \leq T_C$, индуцированная внутренним обменно-стрикционным полем, в 65 раз превышает поляризацию, измеренную методом петель гистерезиса. Отметим, что остаточная поляризация петель гистерезиса только в 6.5 раз превышает высокотемпературную поляризацию, обусловленную локальными областями, измеренную методом пиротока

(ср. вставки к рис. 8, а и 5, б). Как видно из вставки к рис. 8, а, фоновое значение остаточной поляризации петель гистерезиса не зависит от температуры и вблизи 100 К начинает довольно быстро уменьшаться до нуля. Вблизи $T = T_C = 30 \text{ К}$ на этом фоне наблюдаются максимумы остаточной поляризации.

Так как низкотемпературная обменно-стрикционная поляризация формируется в сильном внутреннем поле, она практически не дает отклика в петлях гистерезиса на значительно более слабое внешнее поле E . Вблизи же T_C , когда внутреннее поле резко уменьшается и растут флуктуации, наблюдаются максимумы такой остаточной поляризации и в петлях. Таким образом, измерение поляризации GMO вдоль оси b двумя различными методами позволяет разделить вклады обменно-стрикционной поляризации матрицы GMO и поляризации, обусловленной полярными областями фазового расслоения. Первая измеряется методом пиротока при $E = 0$, вторая характеризуется остаточной поляризацией петель гистерезиса, измеренных PUND-методом.

Так как при $T \leq T_C$ в методе пиротока в поляризующем поле $\pm E$ измеряется суммарная поляризация матрицы и областей фазового расслоения, то в этом случае возникает асимметрия двух поляризаций в зависимости от знака приложенного поля E (рис. 5, б). Эти поляризации складываются при одинаковой ориентации обменно-стрикционной поляризации матрицы в $E = 0$ и областей фазового расслоения при $E = -3 \text{ кВ/см}$. При измерении в поле $E = +3 \text{ кВ/см}$ эти поляризации вычитаются. Из-за длительного последовательного наведенной поляризации в методе пиротока в полях $E = \pm 3 \text{ кВ/см}$ при $T > T_C$ также наблюдается асимметрия поляризаций, обусловленных полярными областями фазового расслоения. Но в этом случае она связана с очередностью приложения поляризующих полей в последовательных циклах измерения. На рис. 5, б поле $E = +3 \text{ кВ/см}$ было приложено в первом цикле.

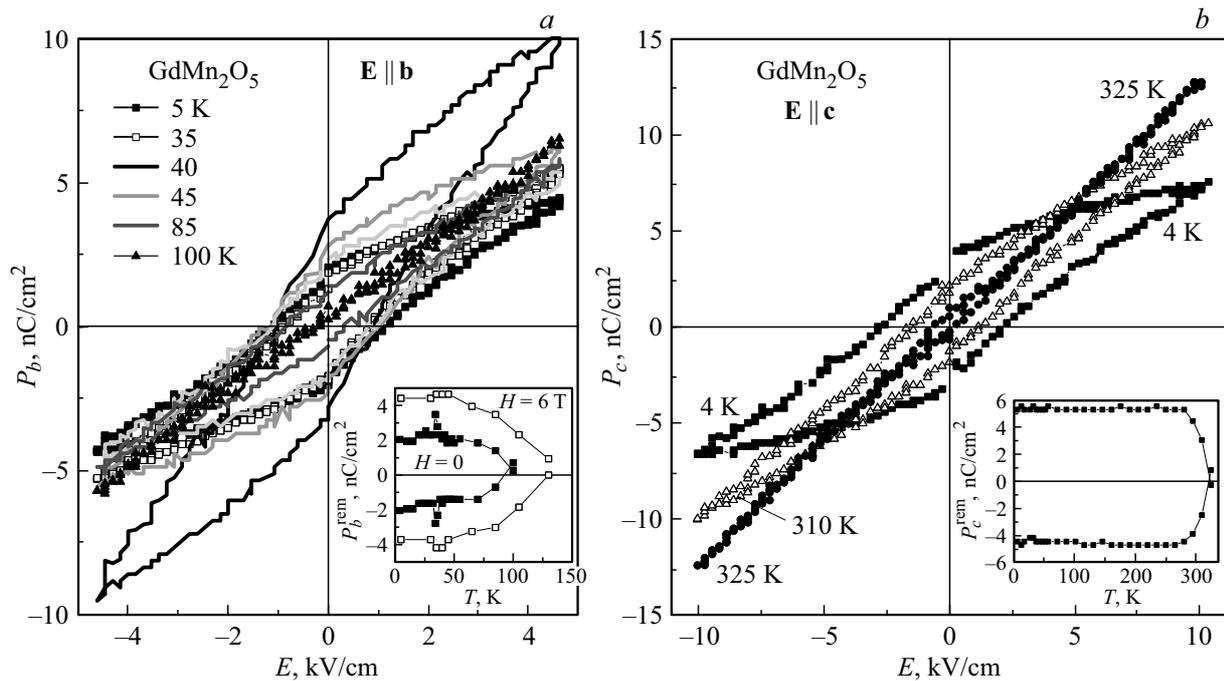


Рис. 8. Петли гистерезиса поляризации для GMO вдоль оси b (а) и вдоль оси c (b) для ряда температур, указанных на рисунках. На вставках к рисункам указаны температурные зависимости остаточной поляризации. На вставке к рис. 8, а (для примера) указаны температурные зависимости остаточной поляризации в приложенных магнитных полях $H = 0$ и 6 Т.

Как видно из вставки к рис. 8, а, приложение магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, $H = 6$ Т, увеличивает как величину остаточной поляризации GМО, так и температуру, до которой она существует. Это указывает на магнитную природу остаточной поляризации и подтверждает тот факт, что поляризация формируется локальными областями фазового расслоения. Действительно, двойной обмен является основным взаимодействием, формирующим такие области в RMn_2O_5 [7,10,27]. Двойной обмен увеличивает объем областей фазового расслоения и барьер на их границах [6,8,12], что увеличивает поляризацию и повышает температуру, при которой $\sigma_{\text{loc}} \approx 0$.

В GCMO вдоль оси b обменно-стрикционная поляризация значительно ослаблена (см. рис. 6, b) и проводимость (рис. 2, b) довольно велика из-за чередования пар $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ вдоль этой оси, что не дает возможности приложить заметное поле E ($E \leq 2.15$ kV/cm) из-за электрического пробоя образца. Это обусловлено тем, что поле $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ увеличивает вероятность перескоков e_g -электронов между соседними парами ионов $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ и в матрице кристалла.

Из вставки к рис. 8, b видна температурная зависимость остаточной поляризации петель гистерезиса в GМО вдоль оси c . Эта поляризация не зависит от температуры в широком интервале температур 5–295 К, совпадающем с интервалом температур, в котором $\sigma_{\text{loc}} \parallel \mathbf{c}$ не зависит от температуры и превышает сквозную проводимость (рис. 3). Остаточная поляризация исчезает вблизи $T = 325$ К, при которой $\sigma_{\text{loc}} \approx 0$. На рис. 9 приведена температурная зависимость петель гистерезиса

GCMO вдоль оси c . Величина остаточной поляризации в 3 раза превышает такую поляризацию в GМО вдоль оси b , но исчезает она вблизи $T \approx 135$ К, при которой начинает резко уменьшаться дисперсия проводимости (см. рис. 4, b), т.е. σ_{loc} стремится к 0. Для примера на рис. 9 приведена петля гистерезиса при $T = 145$ К, имеющая вид, характерный для нелинейного диэлектрика.

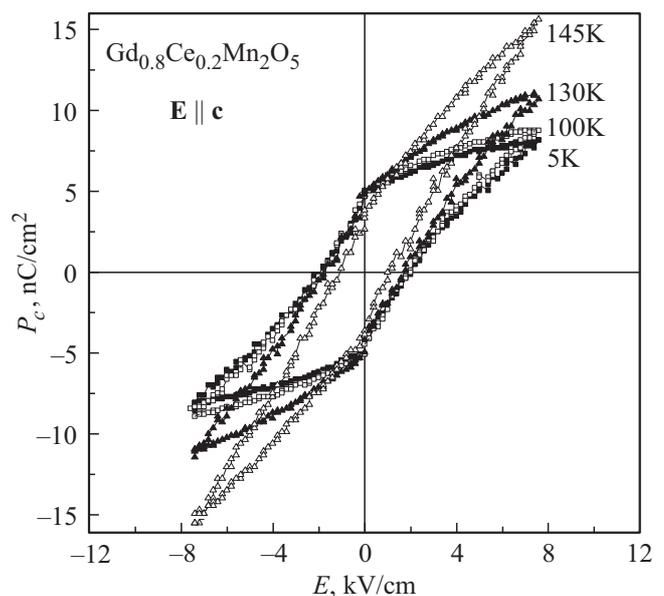


Рис. 9. Петли гистерезиса поляризации для GCMO вдоль оси c для ряда температур, указанных на рисунках.

Основной вклад в нее вносит проводимость. Видимо, в GCMO 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 GMO. Таким образом, электрическая поляризация вдоль оси c , индуцированная локальными полярными областями фазового расслоения, имеет меньшую величину, но существует в GMO до более высокой температуры по сравнению с GCMO.

3. Обсуждение результатов

Обменно-стрикционная природа низкотемпературной поляризации вдоль оси b в $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ при $T \leq T_C$ была установлена ранее [3]. Нами было показано, что такая поляризация в *as grown* GMO и GCMO монокристаллах, совершенных согласно данным рентгеновской дифракции, дает максимальный отклик в виде пиротока и однородной (однодоменной) поляризации во внутреннем поле (при $E = 0$). 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 GMO и GCMO 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 не наблюдаются характерные для сегнетоэлектрических фазовых переходов бездисперсионные максимумы выше температуры $T_C = 30$ К.

Как уже отмечалось выше, мы связываем высокотемпературную поляризацию с локальными полярными областями фазового расслоения. Фазовое расслоение типично для манганитов, включая $R\text{Mn}_2\text{O}_5$, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} [6,7,12]. Оно обусловлено конечной вероятностью туннелирования e_g -электронов ионов Mn^{3+} к соседним ионам Mn^{4+} (двойной обмен [5,6]). 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. Двойной обмен и эффект Яна–Теллера аккумулируют носители заряда (e_g -электроны) внутри областей фазового расслоения. Кулоновское их отталкивание ограничивает размеры таких областей [6,7,12].

Образование динамически равновесных областей фазового расслоения благодаря балансу сильных взаимодействий обуславливает ряд их свойств. Во-первых, области фазового расслоения существуют до достаточно 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. Это важно учитывать при измерении поляризации PUND-методом петель гистерезиса (см. [9,10]).

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. Таким образом, локальные полярные области должны быть структурно упорядоченными иным образом по сравнению с центросимметричной матрицей кристаллов $Pbam$, и они должны быть согласованы с исходной матрицей. Для обнаружения таких полярных областей нами были проведены исследования тонкой структуры основных брэгговских рефлексов GMO и GCMO на высокочувствительном трехкристалльном рентгеновском дифрактометре, описанном в [7]. На рис. 10, *a* и *b* представлены расщепления брэгговских пиков при комнатной температуре в GMO и GCMO соответственно [8,9]. Наиболее отчетливо расщепления брэгговских пиков проявляются вдоль оси c (рефлексы (004)). В GMO виден интенсивный нерасщепленный брэгговский рефлекс (060), соответствующий исходной пр.гр. $Pbam$. Рефлекс же (004) расщеплен на два рефлекса 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.

В GCMO (рис. 10, *b*) 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 GCMO при комнатной температуре вдоль оси c формируется 2D-сверхструктура, состоящая из слоев исходной матрицы и областей фазового расслоения. Как отмечалось выше, это обусловлено большей концентрацией областей фазового расслоения по сравнению с GMO. На рис. 10, *a* для GMO не видно периодических биений в распределении интенсивности брэгговских пиков. По этой причине мы полагаем, что в GMO при комнатной температуре имеются изолированные области фазового расслоения.

Так как области фазового расслоения самопроизвольно формируются в исходной матрице с симмет-

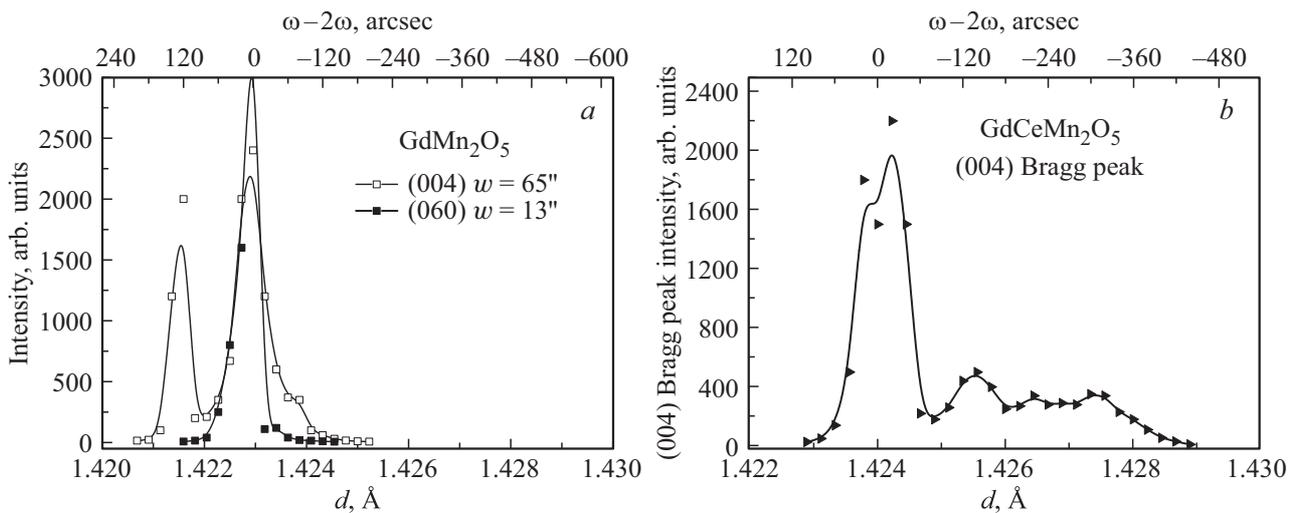


Рис. 10. Распределение интенсивностей основных брэгговских рефлексов, указанных на рисунках, в GMO (a) и GCMO (b). Нижняя ось — межплоскостные расстояния в соответствующих направлениях в ангстремах. Верхняя ось — дуга разворота кристалла в поперечной плоскости к выбранному направлению рефлекса в угловых секундах.

рией $Pbam$ за счет баланса сильных внутренних взаимодействий в этой матрице (процесс самоорганизации) [6,7,12], эти области подобны и согласованы с исходной матрицей кристалла.

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 янтеллеровские 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, а не индуцируется внешним электрическим полем. Таким образом, локальные полярные области фазового расслоения в исходных матрицах GMO и GCMO формируют суперпараэлектрическое состояние.

Ранее суперпараэлектрическое состояние отдельных наноскопических сегнетоэлектрических областей (в виде шариков) в центросимметричной диэлектрической матрице было изучено теоретически [16]. Впервые такое состояние наблюдалось экспериментально в RMn_2O_5 ($R = Gd, Bi$) [9,10]. 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 центросимметричной диэлектрической матрице, которые изучались в [16]. 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 $R < R_{cr}$, то отдельные параэлектрические диполи не коррелированы и представляют собой локальные полярные дефекты. В нашем случае они могут только расширять исходные брэгговские пики $Pbam$ симметрии. Тот факт, что в GMO и GCMO четко фиксируются два расщепленных хорошо определенных брэгговских рефлекса, относящихся как к областям фазового расслоения, так и к исходной матрице кристаллов, свидетельствует о том, что условия для существования сегнетоэлектрических однодоменных локальных областей, приведенные в [16], выполняются.

В [16] также было показано, что для ансамбля сегнетоэлектрических наночастиц в диэлектрической матрице может возникать замороженное суперпараэлектрическое состояние. В таком состоянии петли гистерезиса и остаточная поляризация как отклик на приложенное поле E возникают 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 $\approx kT_f$. 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 к температурам исчезновения остаточной поляризации петель гистерезиса. Также в [16] было принято, что температура термического разрушения сегнетоэлектричества отдельных шариков должна быть много выше T_f . Это условие также выполняется в наших объектах исследования, так как полярные области фазового расслоения формируются сильными взаимодействиями и продолжают существовать выше T_f , представляя собой обычное суперпараэлектрическое состояние.

Обсудим теперь, какую информацию об электрической поляризации локальных полярных областей фазового расслоения мы получаем при изучении этой поляризации двумя указанными выше методами. 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. 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 [9,10]. 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 $E = 0$.

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, увеличивая двойной обмен, повышает барьеры на границах локальных областей. При этом уменьшается та утечка e_g -электронов, которая определяется kT . 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 происходят вблизи одних и тех же температур. 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 необходимыми, но не достаточными условиями сегнетоэлектрического фазового перехода. Области локального заряда или замороженное суперпараэлектрическое состояние диэлектрических локальных полярных областей могут давать подобный отклик на приложенное электрическое поле.

4. Заключение

Установлено, что в совершенных монокристаллах $GdMn_2O_5$ и $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ во внутреннем поле обменной стрикции (типа *staggered field*) формируется однородная поляризация в сегнетоэлектрическом состо-

янии при $T \leq T_C = 30$ К. Внешнее электрическое поле $E \neq 0$ только уменьшает такую поляризацию.

Благодаря наличию в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ ионов марганца различной валентности (Mn^{3+} и Mn^{4+}) в них самопроизвольно возникают ограниченные полярные области фазового расслоения. Эти области ответственны за температурную эволюцию диэлектрической проницаемости и локальной проводимости.

Локальные полярные области формируют в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ суперпараэлектрическое состояние. Размеры областей и корреляционный радиус взаимодействия электрических диполей таковы, что при температурах $T \leq T_f$, $T_f \gg T_C$ в них устанавливается замороженное суперпараэлектрическое состояние. В таком состоянии отклик на приложенное поле E имеет вид петель гистерезиса с остаточной поляризацией. Величины температур T_f определяются условием равенства кинетической энергии носителей заряда высоте барьеров на границах локальных полярных областей.

Наличие локальных полярных областей фазового расслоения подтверждено расщеплением брэгговских рефлексов (004) на два узких пика. Эти рефлексы относятся к двум хорошо сформированным структурным образованиям, относящимся к матрице кристаллов и ограниченными полярными областями. Параметр решетки для этих структурных образований отличается в третьем знаке после запятой.

Список литературы

- [1] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guba, S-W. Cheong. Nature (London) **429**, 392 (2004).
- [2] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, K. Kohn. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434206 (2008).
- [3] J. van den Brink, D.I. Khomskii. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434217 (2008).
- [4] P.G. Radaelli, L.C. Chapon. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434213 (2008).
- [5] P.G. de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [6] Л.П. Горьков. УФН **168**, 655 (1998).
- [7] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, S.G. Lushnikov, M.P. Scheglov, S.N. Gvasaliya, A. Savvinov, R.S. Katiyar, H. Kawaji, T. Atake. Phys. Rev. B **80**, 224401 (2009).
- [8] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, B.Kh. Khannanov, M.P. Scheglov, V.G. Zaleskii. Письма в ЖЭТФ **100**, 451 (2014).
- [9] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov. Письма в ЖЭТФ **103**, 274 (2016).
- [10] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov. J. Magn. Magn. Mater. **421**, 326 (2017).
- [11] V. Baledent, S. Chattopadhyay, P. Fertey, M.B. Lepetit, M. Greenblatt, B. Wanklyn, F.O. Saouma, J.I. Jang, P. Foury-Leylekian. Phys. Rev. Lett. **114**, 117601 (2015).
- [12] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 533 (2001).
- [13] В.А. Санина, Е.И. Головенчиц, В.Г. Залесский. Письма в ЖЭТФ **95**, 429 (2012).
- [14] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii. J. Phys.: Condens. Matter **24**, 346002 (2012).
- [15] Б.Х. Ханнанов, В.А. Санина, М.П. Щеглов, Е.И. Головенчиц. ФТТ **59**, 1932 (2017).
- [16] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska. Phys. Rev. B **78**, 134107 (2008).
- [17] N. Lee, C. Vecchini, Y.J. Choi, L.C. Chapon, A. Bombardi, P.G. Radaelli, S.W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **110**, 137203 (2013).
- [18] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits. J. Phys. Conf. Ser. **572**, 012046 (2014).
- [19] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. Письма в ЖЭТФ **78**, 99 (2003).
- [20] E. Golovenchits, V. Sanina. J. Phys.: Condens. Matter **16**, 4325 (2004).
- [21] В.А. Санина, Л.М. Сапожникова, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов. ФТТ **30**, 3015 (1988).
- [22] А.В. Бабинский, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов, Л.М. Сапожникова. ФТТ **34**, 108 (1992).
- [23] J.F. Scott, L. Kammerdiner, L.M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, W.F. Oliver. J. Appl. Phys. **64**, 787 (1988).
- [24] M. Fukunaga, Y. Noda. J. Phys. Soc. J. **77**, 0647068 (2008).
- [25] S.M. Feng, Y.S. Chai, J.L. Zhu, N. Manivannan, Y.S. Oh, L.J. Wang, Y.S. Yang, C.Q. Jin, Kee Hoon Kim. New J. Phys. **12**, 073006 (2010).
- [26] A.R. Long. Adv. Phys. **31**, 587 (1982).
- [27] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, M.P. Scheglov. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 456003 (2011).