

06,05

Электрическая поляризация в $YCrO_3$, индуцированная локальными полярными областями магнитной и структурной природы

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

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

E-mail: sanina@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 июля 2018 г.)

В монокристалле $YCrO_3$ обнаружена электрическая поляризация, индуцированная локальными полярными областями двух типов: областями фазового расслоения магнитной природы и областями со структурными искажениями. Эти области формируют суперпараэлектрическое состояние. Ниже некоторых температур, в замороженном суперпараэлектрическом состоянии, наблюдались максимумы пиротока и петли гистерезиса с остаточной поляризацией, как вдоль оси c , так и в направлениях $[110]$. Поляризация существует до температур, зависящих от ориентации приложенного электрического поля относительно осей кристалла. Проанализированы источники возникновения и изучены свойства таких локальных областей.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 18-32-00241 и программой Президиума РАН № 1.4 „Актуальные проблемы физики низких температур“.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46899.213

1. Введение

В [1] сообщалось, что ортохромиты $RCrO_3$ с магнитными редкоземельными R ионами являются мультиферроиками II типа. Полярный порядок в них был обнаружен ниже температуры Нееля T_N магнитного упорядочения. Температуры T_N для ортохромитов достаточно высоки (130–250 К) и существенно превышают температуры Кюри T_C сегнетоэлектрического упорядочения для ранее изученных мультиферроиков II типа, в которых сегнетоэлектрическое упорядочение индуцируется специального типа магнитным упорядочением [2–7]. Несколько позже полярный порядок был обнаружен в $LuCrO_3$ с немагнитным R ионом [8]. При этом температура полярного упорядочения T_C значительно превышала T_N .

Ортохромиты $RCrO_3$ имеют структуру ромбически искаженного перовскита с центросимметричной пр.гр. $Pbnm$ [9,10], запрещающей сегнетоэлектрическое упорядочение. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Ионы Cr^{3+} расположены в кислородных октаэдрах. Однако, оси этих октаэдров отклонены от оси c , вдоль которых они ориентированы в неискаженных кубических перовскитах. Ионы R^{3+} находятся в сильно искаженных полиэдрах с 8 ближайшими ионами кислорода. Симметрия локальных позиций ионов R^{3+} (C_s) является нецентральной, и, следовательно, у квазимолекул RO_8 имеются отличные от нуля электрические дипольные моменты, расположенные в плоскостях (001). Однако, эти дипольные моменты в элементарной ячейке отклонены в разные стороны, компенсируя друг друга. При этом возникает антисегнетоэлектрическое упорядочение, которое согласуется с пр.гр. $Pbnm$.

Магнитные свойства и магнитные фазовые переходы в $RCrO_3$ подробно изучались ранее [9,10]. В $YCrO_3$ при всех температурах $T \leq T_N$ реализуется структура Γ_4 ($G_x F_z$) (следуя обозначениям Bertaut [9]), т.е. имеется антиферромагнитное упорядочение спинов ионов Cr^{3+} вдоль оси $x(a)$ и слабый ферромагнитный момент F_z вдоль оси $z(c)$. На рис. 1 представлена температурная зависимость намагниченности F_z в магнитном поле $H = 5$ кОе, $H \parallel c$. Видно, что имеется четкий магнитный фазовый переход вблизи $T_N = 142$ К.

Поскольку в [1,8] утверждалось, что в $RCrO_3$ ниже температуры T_C возникает сегнетоэлектрическое упорядочение, то вблизи T_C должен быть структурный фазовый переход к нецентральной симметрии, сопровож-

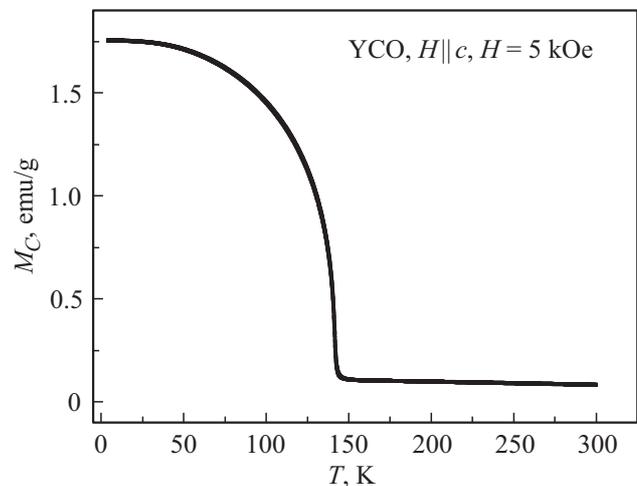


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности F_z в $YCrO_3$ в магнитном поле $H = 5$ кОе, $H \parallel c$.

даемый бездисперсионными максимумами диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' . Однако структурного перехода вблизи T_C в $R\text{CrO}_3$ не наблюдалось. Отметим, что проблемы со структурной нецентральностью возникали и ранее при исследовании низкотемпературных мультиферроиков II типа. Они обладали малой поляризацией, что было обусловлено малым искажением центральности решетки, трудно фиксируемой экспериментально. Но при этом наблюдались четкие бездисперсионные максимумы диэлектрической проницаемости вблизи T_C , указывающие на появление сегнетоэлектрического упорядочения. Были разработаны микроскопические теоретические модели, которые описывали появление структурной нецентральности, индуцируемой особенностями магнитной структуры в таких мультиферроиках [5,6,11,12]. В $R\text{CrO}_3$ в [1,8] наблюдалась значительно большая электрическая поляризация по сравнению с ранее изученными мультиферроиками II типа, но при этом вблизи T_C аномалии диэлектрической проницаемости были значительно менее интенсивными. Отметим, что в [1,8] изучались керамические образцы $R\text{CrO}_3$ и требовалась проверка полученных результатов на монокристаллах.

В представленной работе впервые проведено комплексное исследование полярных свойств монокристаллов YCrO_3 (YCO) с немагнитным R ионом. Основной задачей был поиск возможной электрической поляризации и установление ее природы. На основании исследований диэлектрической проницаемости, проводимости, электрической поляризации методами пиротока и петель гистерезиса электрическая поляризация в YCO была обнаружена как вдоль оси c , так и в направлениях [110]. Поляризация существовала до температур, зависящих от направлений приложения электрического поля относительно осей кристалла. Эти температуры не совпадают с T_N . Установлено, что наблюдаемая электрическая поляризация индуцируется локальными полярными областями двух типов (магнитной и структурной природы), а не обусловлена однородным сегнетоэлектрическим упорядочением. Проанализированы источники возникновения и свойства таких локальных областей.

Ранее в работах [13–15] наблюдалась электрическая поляризация в мультиферроиках-манганитах $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($R = \text{Gd}, \text{Bi}$) и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. При температурах $T \leq T_C \approx T_N$ наблюдалось сегнетоэлектрическое упорядочение вдоль оси b . Наряду с этим в широком интервале температур $5 \text{ K} < T \leq T_{\text{fr}}$ в этих мультиферроиках наблюдались петли гистерезиса и максимумы пиротока, которые индуцировались локальными полярными областями фазового расслоения в замороженном суперпараэлектрическом состоянии, теоретически рассмотренном в [16]. Значения T_{fr} значительно превышали T_C и зависели от ориентации осей кристаллов. В результате в работах [13–15] было продемонстрировано, что наличие максимумов пиротока и петель электрической поляризации являются необходимыми, но не достаточными условиями возникновения сегнетоэлектрического упорядочения.

2. Объекты и методы исследования

Монокристаллы YCO были выращены методом спонтанной кристаллизации в растворе–расплаве и характеризовались симметрией $Pbnm$ с постоянными решетками $a = 5.243 \text{ \AA}$, $b = 5.524 \text{ \AA}$, $c = 7.536 \text{ \AA}$. Они имеют форму пластинок 2–3 мм толщиной и площадью 3–5 мм². Развитые плоскости перпендикулярны либо оси c , либо направлениям [110]. Для измерений диэлектрической проницаемости, проводимости и электрической поляризации изготавливались плоские конденсаторы толщиной ~ 0.5 –1.5 мм и площадью 3–4 мм². Проводимость и емкость определялись измерителем импеданса Good Will LCR-819 в диапазоне частот 0.5–50 kHz, в интервале температур 5–450 К. Электрическая поляризация измерялась двумя методами: методом пиротока и PUND (Positive Up Negative Down) методом измерения петель гистерезиса [17]. 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 E . При использовании PUND метода измерялась динамическая поляризация локальных полярных областей как отклик на серию последовательно приложенных двух положительных и двух отрицательных импульсов электрического поля E . Нами использовался вариант PUND метода, адаптированного для измерения локальных полярных областей, примененный нами ранее в [13–15]. Сравнительный анализ свойств поляризаций, обусловленных локальными полярными областями, измеренных этими двумя методами в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ приведен в [15]. Для изучения свойств локальных областей при температурах 5–40 К исследовалась также микроволновая магнитная динамика YCO на спектрометре магнитных резонансов проходного типа в диапазоне частот 28–40 GHz с низкочастотной магнитной модуляцией, описанном в [18–20]. Тонкая структура Брэгговских пиков изучалась на 3-х кристалльном рентгеновском дифрактометре высокого разрешения, описанном в [21]. Намагниченность измерялась на магнитометре PPMS (Quantum Design). Для изучения влияния магнитного поля на электрическую поляризацию использовался сверхпроводящий магнит с $H \leq 8 \text{ T}$.

3. Экспериментальные результаты и их анализ

3.1. Диэлектрическая проницаемость и проводимость YCO

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' в YCO вдоль оси c и в поперечной плоскости (110) для ряда частот приведены на рис. 2, a, b соответственно. На вставках к этим рисункам представлены аналогичные зависимости для соответствующих компонент проводимости σ . Во всем диапазоне температур для обеих ориентаций кристаллов бездисперсионные

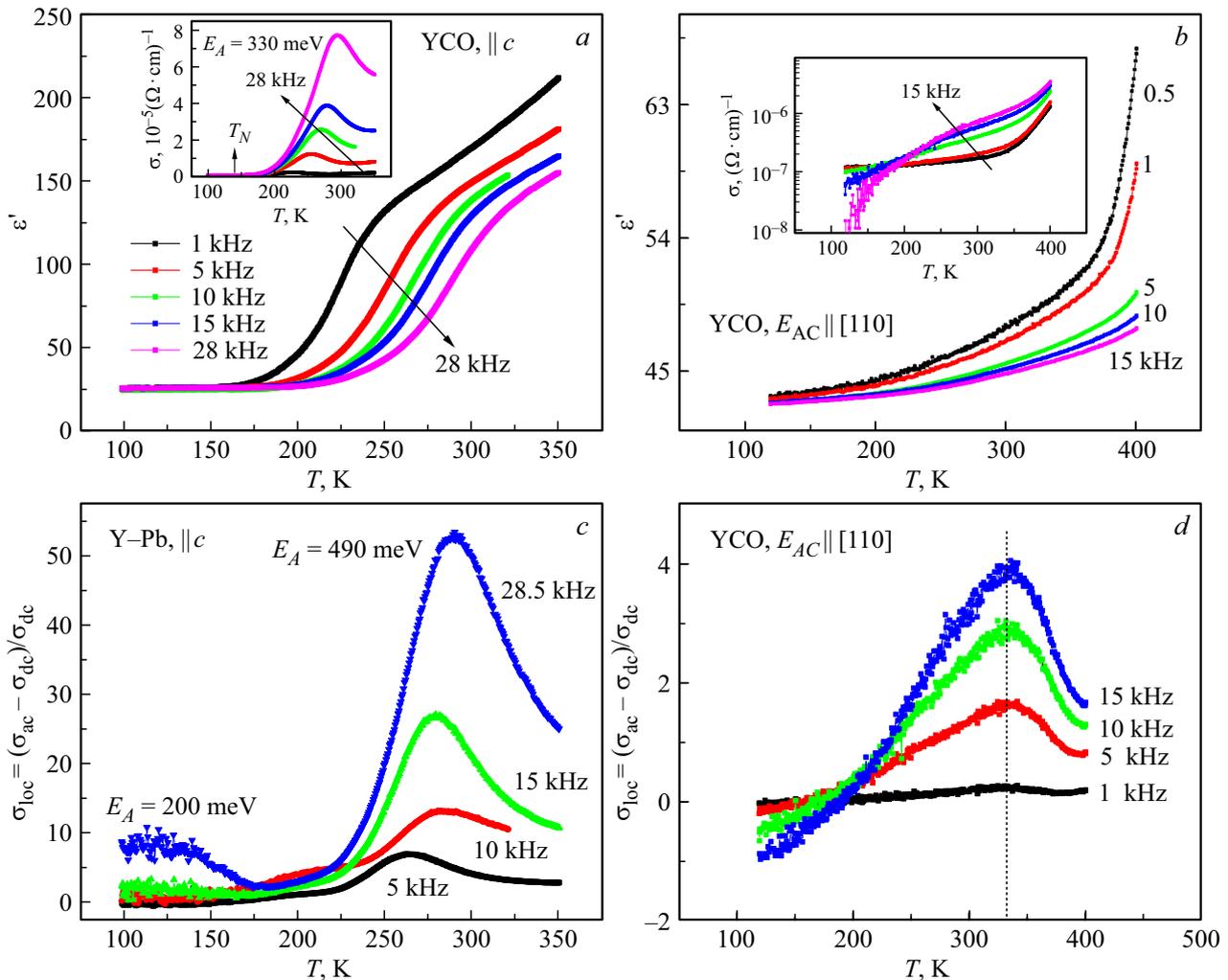


Рис. 2. Температурные зависимости для ряда частот следующих величин в YCrO_3 : ϵ' вдоль оси c (a), в поперечной плоскости (110) (b), локальной проводимости σ_{loc} вдоль оси c (c) и в поперечной плоскости (110) (d). На вставках к рис. 2, a, b приведены температурно-частотные зависимости для σ вдоль оси c и в поперечной плоскости (110).

максимумы ϵ' и σ не наблюдаются, что свидетельствует об отсутствии в YCrO_3 сегнетоэлектрических фазовых переходов вплоть до температур 350–400 К. Как видно, имеется сильная анизотропия величин ϵ' и σ . Вдоль оси c величины ϵ' в 4 раза, а σ на 2 порядка превышают такие значения в направлении [110]. Мы имеем дело с действительной частью проводимости $\sigma_1 = \omega \epsilon'' \epsilon_0$ [22], которая вычислялась из диэлектрических потерь ϵ'' (измерялся тангенс диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$). Здесь ω — угловая частота, а $\epsilon_0 = \epsilon'$ в вакууме. Проводимость σ_1 (обозначаемая σ) зависит как от частоты, так и от температуры. Низкочастотная часть проводимости является бездисперсионной и относится к сквозной проводимости σ_{dc} . В нашем случае проводимость σ_{ac} в обоих направлениях обладает частотной дисперсией (вставки к рис. 2, a, b). При температурах $T > 180$ К чем выше частота, тем выше проводимость. Такая частотная дисперсия характерна для локальной проводимости внутри ограниченных областей с барьером на их границах [22]. Сквозная проводимость относится к

матрице кристалла. Как видно из вставок рис. 2, a, b низкочастотные проводимости (сквозная проводимость) в обоих направлениях совпадают ($\sim 10^{-7} (\text{ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$) и слабо изменяются с температурой при $T < 350$ К, что характеризует достаточно высокие диэлектрические характеристики матрицы монокристаллов YCrO_3 . Наличие же локальной проводимости и роста ϵ' в YCrO_3 свидетельствуют о существовании локальных полярных областей. Для анализа свойств локальной проводимости удобно ввести относительную величину $\sigma_{\text{loc}} = (\sigma_{\text{ac}} - \sigma_{\text{dc}})/\sigma_{\text{dc}}$, которая характеризует соотношение локальной и сквозной проводимостей [22]. На рис. 2, c, d приведены температурные зависимости σ_{loc} при фиксированных частотах вдоль оси c и в направлениях [110] соответственно. В направлении [110] σ_{loc} появляется при $T > 200$ К и существует вплоть до температур выше 400 К (рис. 2, d). Наблюдаются сравнительно малые максимумы σ_{loc} при температурах, практически не зависящих от частоты. Это указывает на большой активационный барьер на границах таких полярных областей (более 1.5 eV). При

$T < 200$ К наблюдается частотная дисперсия другого знака: чем выше частота, тем меньше проводимость, то есть преобладающей является сквозная проводимость (рис. 2, *d*). Вдоль оси c при $T < 180$ К наблюдаются области локальной проводимости с небольшим активационным барьером $E_A \approx 0.2$ eV (рис. 2, *c*). При $T > 180$ К, кинетическая энергия носителей заряда в этих областях становится достаточной для преодоления таких барьеров. В результате в интервале температур 180–220 К появляется практически бездисперсионная сквозная проводимость, при этом носители растекаясь по матрице кристалла при $T > 220$ К преодолевают более высокие барьеры на границах локальных полярных областей иной природы. Это области с активационным барьером 0.49 eV вдоль той же оси c (рис. 2, *c*) и области с барьерами порядка 1.5 eV в направлении, перпендикулярном оси c (рис. 2, *d*). При этом вдоль оси c наблюдается значительный рост локальной проводимости (рис. 2, *c*).

Обращает на себя внимание подобие свойств локальных областей в YCO вдоль оси c при температурах $T < 180$ К со свойствами локальных областей фазового расслоения в мультиферроиках-манганитах RMn_2O_5 (Gd, Bi) и $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$, содержащих ионы разной валентности Mn^{3+} и Mn^{4+} [13–15]. В этих работах показано, что образование областей фазового расслоения энергетически выгодно и обусловлено наличием ближайших соседних пар ионов $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ и конечной вероятностью туннелирования e_g электронов ионов Mn^{3+} на незаполненные уровни орбитального дублета ионов Mn^{4+} . Но в монокристаллах RMn_2O_5 содержится одинаковое количество ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . В то время как в идеальных кристаллах YCO содержатся только ионы Cr^{3+} . Отмеченное выше подобие свойств локальных областей наводит на мысль, что и в реальных кристаллах YCO также имеются соседние пары ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} , которые приводят к образованию локальных областей фазового расслоения. Отметим, что ионы Cr^{3+} являются аналогами ионов Mn^{4+} (их $3d$ -оболочки содержат три t_{2g} электрона в триплетном состоянии и незаполненный орбитальный дублет). Ионы же Cr^{2+} являются аналогами ионов Mn^{3+} и наряду с тремя t_{2g} электронами в триплетном состоянии содержат один e_g электрон на вырожденном орбитальном дублете. Естественно допустить, что ионы Cr^{2+} появляются в YCO в процессе выращивания монокристаллов.

Для выращивания YCO использовался растворитель $PbO-0.005PbO_2$. Важным является тот факт, что рост монокристаллов проводился при постоянной высокой температуре раствора–расплава 1350°C. При этом в растворе–расплаве наряду с исходными окислами Y_2O_3 и Cr_2O_3 появляются свободные ионы Pb^{2+} и Pb^{4+} , а также активные ионы кислорода O^{2-} , перезаряжающие ионы Pb^{2+} и Pb^{4+} . Это приводит к изменению исходного соотношения ионов Pb^{2+} и Pb^{4+} в расплаве и увеличению концентрации ионов Pb^{4+} . PbO_2 вводится в раствор–расплав для того, чтобы в процессе перезарядки ионов Pb^{2+} и Pb^{4+} связать активный кислород и

предотвратить разрушение платинового тигля, в котором выращиваются монокристаллы.

Формирование локальных полярных областей в YCO мы связываем с внедрением в позиции ионов Y^{3+} примесных ионов Pb^{2+} , Pb^{4+} . Ионные радиусы исходных и замещающих ионов в позициях с 8-ми кратным кислородным окружением (согласно [23]) являются следующими: $Y^{3+} - 1.02$ Å, $Pb^{4+} - 0.94$ Å, $Pb^{2+} - 1.29$ Å. Замещение ионов Y^{3+} ионами Pb^{4+} приводит к появлению ионов Cr^{2+} в результате реакции $Y^{3+} = Pb^{4+} + e$, $Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$. Таким образом в YCO наряду с ионами Cr^{3+} появляются ян-теллеровские ионы Cr^{2+} в октаэдрическом окружении, приводящие к локальным деформациям этих октаэдров. Появление соседних пар ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} и конечная вероятность туннелирования e_g электронов между этими ионами (двойной обмен [24]) стимулируют энергетически выгодный процесс образования динамически равновесных изолированных областей фазового расслоения. В таких областях аккумулируются ферромагнитные пары Cr^{3+} и Cr^{2+} и носители заряда (перезаряжающие эти пары e_g электроны), аналогично тому, как это имеет место в $LaAMnO_3$ ($A = Sr, Ca, Ba$) [25,26] и в RMn_2O_5 [21,27]. Для двойного обмена необходимо наличие ферромагнитных моментов F_z спинов пар ионов $Cr^{3+}-Cr^{2+}$, что реализуется вдоль оси c при $T < T_N$. В связи с этим низкотемпературные области локальной проводимости вдоль оси c (рис. 2, *c*) естественно отнести к областям фазового расслоения, формирующимся вблизи ионов Pb^{4+} . Такие области с деформированными кислородными октаэдрами нарушают компенсацию электродиполей в антисегнетоэлектрической матрице YCO, приводя к формированию локальных полярных областей магнитной природы. Наряду с этим имеется конечная вероятность внедрения в позиции ионов Y^{3+} более крупных ионов Pb^{2+} с уединенными парами $6s^2$ электронов. Как известно, наличие таких пар электронов приводит к нецентросимметричному искажению окружения ионов Pb^{2+} [28]. В результате в YCO примесные ионы Pb^{2+} также вызывают нарушение компенсации поляризации в сильно-коррелированной антисегнетоэлектрической матрице и формирование электродипольных поляронов структурного происхождения. Отметим, что ионы Pb^{4+} (с отсутствующими $6s^2$ электронами) практически не искажают структурное локальное окружение, но формируют области фазового расслоения с малыми барьерами 0.2 eV вдоль оси c при $T < 175$ К (рис. 2, *c*). Мы полагаем, что локальные структурные области, образующиеся вблизи ионов Pb^{2+} , ответственны за локальную проводимость вдоль оси c в областях с барьерами 0.49 eV при температурах выше 220 К (рис. 2, *c*), и такую проводимость в направлении [110] в областях с активационным барьером ~ 1.5 eV (рис. 2, *d*). Таким образом, в YCO существуют два типа качественно различных по своим свойствам локальных полярных областей, которые определяют свойства YCO при различных ориентациях кристалла и различных температурах. Для определения концентрации примесных ионов Pb использовался

флюоресцентный рентгеновский метод. Оказалось, что концентрация ионов Pb в YCO невелика (не превышала 1.5%), но при этом была достаточной для формирования наблюдаемых локальных полярных областей.

3.2. Электрическая поляризация YCO

Обратимся к измерению поляризации методом пиротока. На рис. 3, *a* представлена температурная зависимость электрической поляризации P_c в YCO вдоль оси c . На вставке показаны соответствующие температурные зависимости для пиротоков. Обращает на себя внимание наличие двух нерасщепленных максимумов пиротока вдоль оси c при $T < 180$ К в первом цикле измерения в поле $+E \parallel c$ (вставка рис. 3, *a*). Во втором цикле, в противоположно ориентированном поле $-E \parallel c$ виден одиночный максимум пиротока. При этом величины P_c , измеренные в этих двух циклах, являются не вполне симметричными. Эта ситуация воспроизводится при измерении на другом первородном образце YCO , когда в первом цикле после приложения поля $-E \parallel c$ раздвоенным оказывается отрицательный максимум пиротока, а вторичный положительный пик оказывается одиночным.

Мы связываем раздвоение пиков пиротока с тем фактом, что вдоль оси c в YCO при $T \leq T_N$ проявляют себя локальные области фазового расслоения магнитной природы вблизи ионов Pb^{4+} с малыми барьерами на границах. В интервале температур $T_N < T < 180$ К сосуществуют высокотемпературные склоны областей фазового расслоения и низкотемпературные склоны структурных областей, содержащих ионы Pb^{2+} (рис. 2, *c* и 3, *a*). При этом происходит увеличение барьеров на границах таких сосуществующих локальных областей, что приводит к увеличению температуры исчезновения поляризации по сравнению с T_N . Структурные области являются более долгоживущими по сравнению с магнитными областями фазового расслоения и во втором цикле измерения затягивают падение пиротока. Рис. 3, *b* демонстрирует температурные зависимости пиротоков YCO в направлении $[110]$. Как видно, вплоть до $T \approx 375$ К максимумы пиротока, возникшие при $T > 250$ К, не исчезают, что не дает возможности методом пиротоков корректно вычислить поляризацию в этом направлении. Однако, несимметричность величин пиротоков при измерениях в двух последовательных циклах приложения положительного и отрицательного электрического поля E свидетельствует о том, что имеется долгоживущая поляризация, возникшая в первом цикле, которая лишь частично переполаризовалась в противоположно ориентированном поле. Это означает, что в направлении $[110]$ преимущественно проявляются локальные полярные области, имеющие структурную природу.

Обратимся теперь к измерениям петель гистерезиса электрической поляризации PUND методом. PUND метод в отличие от метода пиротока позволяет вычлечь из измеряемой поляризации вклад проводимости. На рис. 4, *a, b* представлены петли гистерезиса электрической поляризации вдоль оси c для наиболее

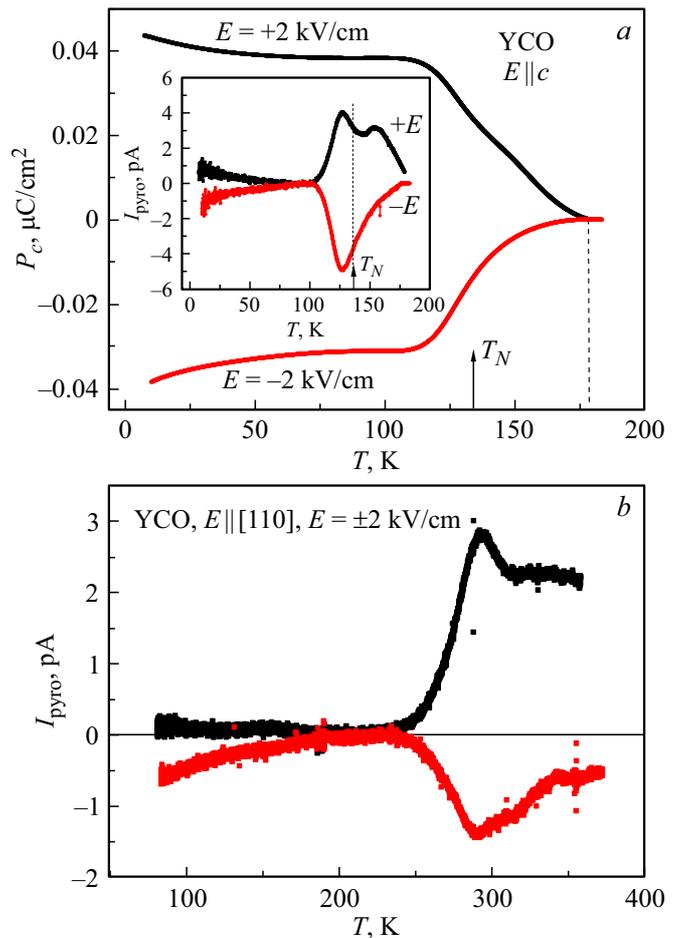


Рис. 3. Температурная зависимость электрической поляризации и пиротоков (на вставке) для YCO вдоль оси c (*a*) и пиротоков вдоль направления $[110]$ (*b*).

характерных температур, и температурная зависимость остаточной поляризации, соответственно. Как видно из рис. 4, *a, b* вдоль оси c в интервале температур 5–150 К наблюдаются не зависящие от температуры насыщенные петли гистерезиса с остаточной поляризацией $\sim 0.02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, которая в два раза меньше, чем измеренная методом пиротока (рис. 3, *a*). Поляризация, измеренная методом пиротока, усилена проводимостью. Мы связываем такую не зависящую от температуры поляризацию с областями фазового расслоения магнитной природы. Как отмечалось при анализе поляризации вдоль оси c , измеренной методом пиротока, в интервале температур $175 \text{ К} > T > T_N$ области фазового расслоения и структурные области сосуществуют, что несколько увеличивает суммарную поляризацию. При $T > 175$ К локальная проводимость областей фазового расслоения исчезает и локализованные e_g электроны областей фазового расслоения трансформируются в сквозную проводимость, растекаясь по кристаллу, в котором по-прежнему имеются ионы Pb^{4+} и Pb^{2+} . Эти свободные электроны могут поглощаться ионами Pb^{4+} , превращая их в ионы Pb^{2+} . В результате растут концентрация

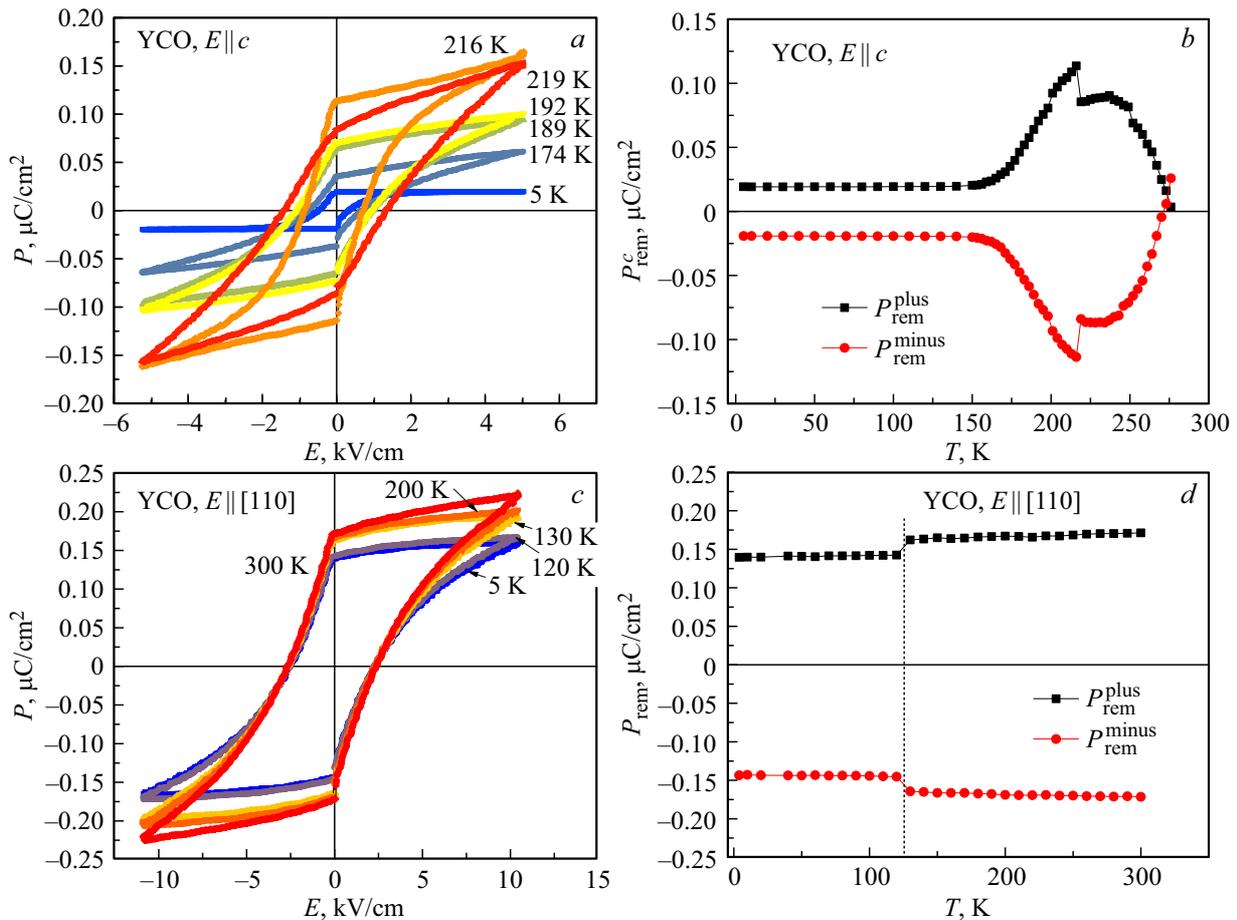


Рис. 4. Петли электрической поляризации для характерных фиксированных температур (a) и температурная зависимость остаточной поляризации (b) вдоль оси c . Аналогичные зависимости для поперечной плоскости (110) приведены на (c) и (d) соответственно.

полярных областей структурной природы и измеряемая поляризация. Но одновременно идет конкурирующий процесс, понижающий поляризацию P_c . С ростом температуры кинетическая энергия свободных электронов нарастает, становится конечной вероятность преодоления барьеров 0.49 eV на границах областей структурной природы и начинает формироваться локализованная под этими барьерами проводимость (рис. 2, c). Она экранирует внутреннее электрическое поле внутри структурных полярных областей, что уменьшает поляризацию. Процесс перехода от роста поляризации к началу ее экранировки происходит довольно резко, в диапазоне температур 2–3 K (скачки на рис. 4, a, b). По мере нарастания экранировки структурных областей, при $T > 250$ K петли все более становятся характерными для нелинейного диэлектрика и полностью экранируются при 270 K (рис. 4, b).

На области фазового расслоения магнитной природы в YCO влияет магнитное поле $H \parallel c$. Поле $H \parallel c$ увеличивает F_z моменты пары ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$ и двойной обмен, тем самым повышает барьер на границах этих областей, что приводит к увеличению температуры начала нарастания величин ϵ' и ϵ (рис. 5). Такая ситуация

наблюдалась также и в RMn_2O_5 ($R = \text{Gd}, \text{Eu}$), приводя как к нарастанию величины поляризации, обусловленной фазовым расслоением, так и к увеличению температуры

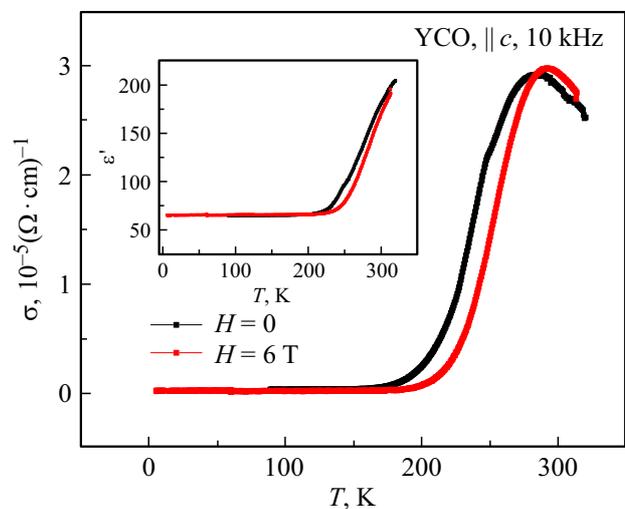


Рис. 5. Влияние магнитного поля $H \parallel c$, $H = 6$ T на температурные зависимости ϵ' и σ для YCO.

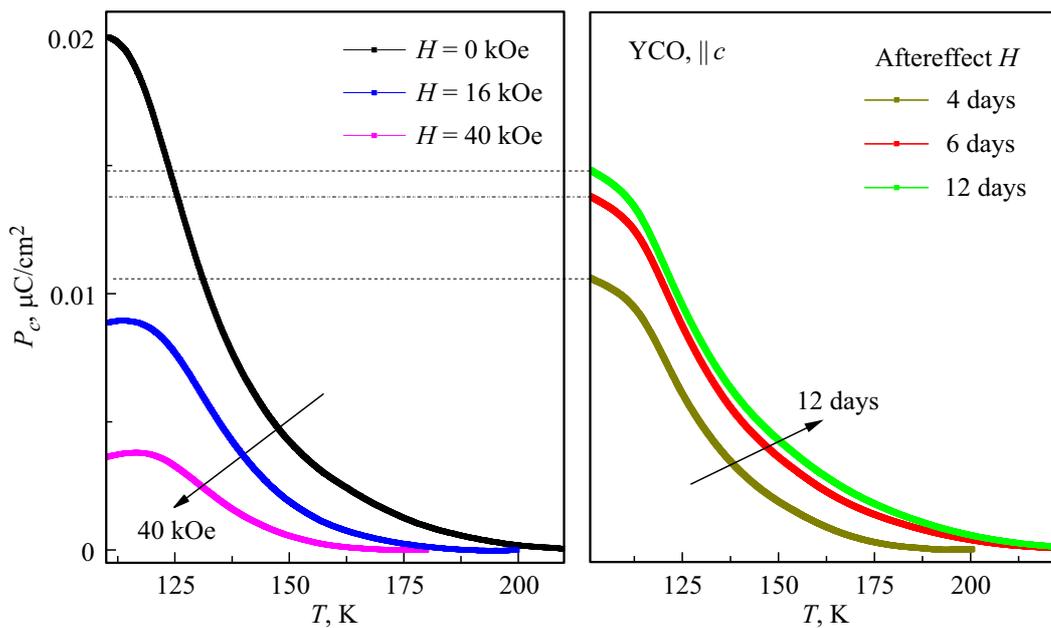


Рис. 6. Влияние магнитного поля $H \parallel c$ на поляризацию P_c для YCrO_3 .

ее существования [13,14,21]. Но приложение магнитного поля в YCrO_3 уменьшает поляризацию (рис. 6). Выше было показано, что в поле $H = 0$, в интервале температур $180 \text{ K} > T \geq T_N$, e_g электроны в YCrO_3 , связанные процессом перезарядки ионов $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$ внутри областей фазового расслоения, преодолевают барьеры 0.2 eV на границах этих областей, приводя к росту сквозной проводимости свободных электронов (рис. 2, c). Эти электроны превращают ионы Pb^{4+} в Pb^{2+} , ускоренно разрушая поляризацию областей фазового расслоения, но одновременно увеличивая поляризацию структурной природы, что приводит к нарастанию суммарной поляризации (рис. 4, a, b). Приложение же магнитного поля сдвигает до более высоких температур процесс разрушения областей фазового расслоения и нарастания поляризации за счет структурных областей. Но так как поляризация структурных областей вблизи ионов Pb^{2+} больше поляризации областей фазового расслоения, то фиксируемая суммарная поляризация при приложении магнитного поля уменьшается. Отметим, что процесс перераспределения примесных ионов Pb^{4+} и Pb^{2+} в магнитном поле приводит к долгоживущим изменениям локальных полярных областей и, следовательно, поляризации (рис. 6).

В поперечном направлении $[110]$ наибольший вклад в электрическую поляризацию вносят структурные локальные полярные области, формирующиеся вокруг изолированных ионов Pb^{2+} . В этом направлении образование при низких температурах областей фазового расслоения невозможно из-за антиферромагнитной ориентации спинов ионов Cr (запрещен двойной обмен). Но при низких температурах $T < 130 \text{ K}$ в YCrO_3 имеется малая сквозная проводимость ($\sim 10^{-7} (\text{ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$) (рис. 2, d), которая слегка экранирует поляризацию

(рис. 4, c, d). При $T > 130 \text{ K}$ поляризация слабо нарастает с температурой и существует до температур выше комнатной. Отметим, что поляризация, формируемая полярными структурными областями вокруг ионов Pb^{2+} , на порядок превышает поляризацию, формируемую магнитными областями фазового расслоения, существующую только вдоль оси c до температуры на 40 K превышающую T_N . Это свидетельствует о том, что нарушение компенсации поляризации в сильно-коррелируемой антисегнетоэлектрической матрице структурными полярными областями значительно сильнее. Отметим, что поляризация в YCrO_3 , формируемая преимущественно структурными областями вокруг ионов Pb^{2+} (вдоль оси c при $T \approx 216 \text{ K}$ (рис. 4, b) и в направлении $[110]$ (рис. 4, d)), оказались близкими по величине. Реально наблюдаемая анизотропия поляризации обусловлена наличием вдоль оси c областей фазового расслоения, формируемых вблизи ионов Pb^{4+} .

Ранее в работах [18–20] в RMn_2O_5 было обнаружено, что области фазового расслоения магнитной природы при температурах $T < 30 \text{ K}$ имеют вид 1D сверхрешеток, состоящих из ферромагнитных слоев, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} в различных соотношениях. В этих работах наблюдался характерный набор ферромагнитных резонансов от отдельных слоев сверхрешеток для всех RMn_2O_5 независимо от типа R ионов. На рис. 7 представлен аналогичный набор ферромагнитных резонансов, обнаруженный нами в YCrO_3 , который обусловлен существованием магнитных локальных областей фазового расслоения. Это подтверждает факт существования таких областей в YCrO_3 . С другой стороны, исследование тонкой структуры Брэгговского пика (008) в YCrO_3 при комнатной температуре на трехкристальном высокочувствительном рентгеновском дифрактометре показало наличие нерасщепленных с основным узким пиком

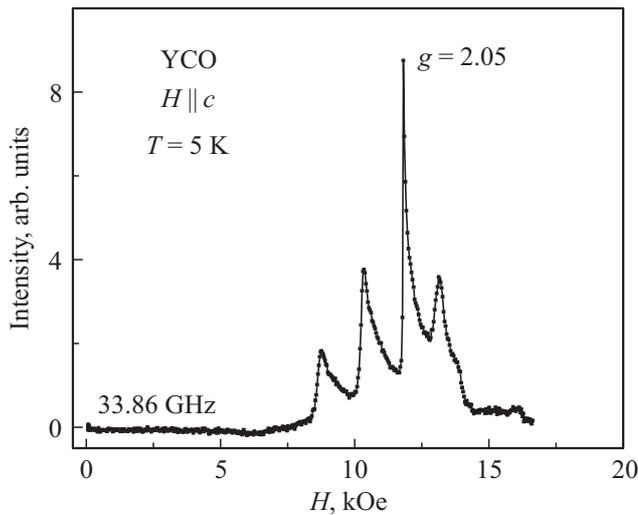


Рис. 7. Набор ферромагнитных резонансов набора слоев 1D сверхрешеток слоев областей фазового расслоения для YCO вдоль оси c при $T = 5$ К. Для наиболее интенсивной линии ферромагнитного резонанса g -фактор равен 2.05.

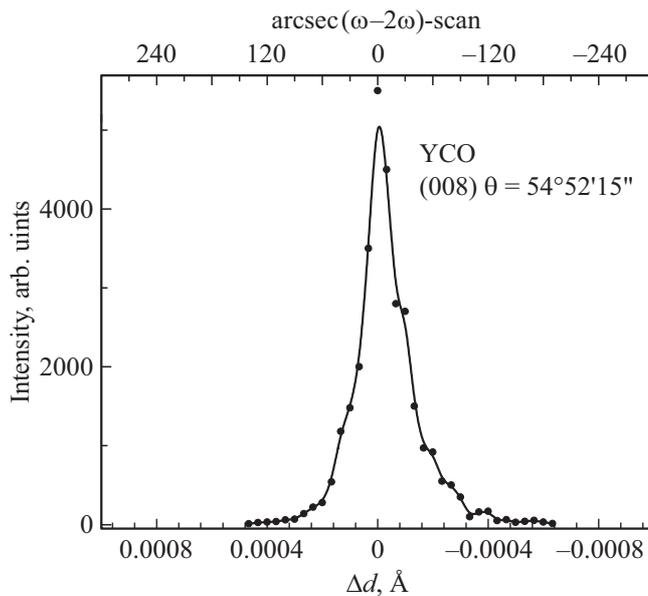


Рис. 8. Распределение интенсивностей Брэгговского рефлекса (008) в YCO при комнатной температуре. Нижняя ось — сдвиг межплоскостных расстояний по отношению к центру рефлекса в ангстремах. Верхняя ось — дуга разворота кристалла в поперечной плоскости к выбранному направлению рефлекса в угловых секундах.

матрицы кристалла YCO, но отчетливо проявляющихся дополнительных пиков. Мы относим их к хорошо структурно сформированным локальным областям с иными, но очень близкими межплоскостными расстояниями (рис. 8). Эти области имеют достаточные размеры и электродипольные корреляционные радиусы для образования хорошо сформированных структур. Случайные

одиночные структурные дефекты привели бы к общему уширению основного брэгговского пика.

Мы полагаем, что локальные полярные области как магнитной, так и структурной природы в YCO формируют суперпараэлектрическое состояние. При достаточно низких температурах, когда $kT < E_A$ активационных барьеров на границах этих областей, внутри них существует электрическая поляризация (локальное сегнетоэлектрическое упорядочение), и формируется замороженное суперпараэлектрическое состояние, при котором поляризации областей спонтанно не переполяризуются. В таком состоянии, теоретически рассмотренном в [16], должны наблюдаться петли гистерезиса с остаточной поляризацией. При температурах $kT_{fr} \approx E_A$ появляется спонтанная переполяризация областей и возникает обычное суперпараэлектрическое состояние, при котором остаточная поляризация в петлях гистерезиса исчезает. Приведенный выше анализ экспериментальных результатов показывает, что условия возникновения замороженного суперпараэлектрического состояния выполняются для наблюдаемых нами локальных полярных областей. Значения температур T_{fr} для областей магнитной и структурной природы сильно различаются и зависят от направления осей кристалла.

4. Заключение

Таким образом, в монокристаллах YCO однородного сегнетоэлектрического упорядочения в интервале температур 5–350 К, ни в одном из направлений кристалла не было обнаружено. Но наблюдалась электрическая поляризация, индуцируемая локальными полярными областями, которые формировались вблизи примесных ионов Pb^{4+} и Pb^{2+} , замещающих ионы Y^{3+} в процессе роста монокристаллов. Эти примесные ионы приводят к энергетически выгодным процессам образования локальных сегнетоэлектрических упорядочений в изолированных областях в матрице кристалла YCO двух типов. Это области фазового расслоения магнитной природы, формирующиеся вблизи ионов Pb^{4+} , и области со структурными искажениями, формирующиеся вблизи ионов Pb^{2+} . Полярность областей обусловлена нарушением компенсации антисегнетоэлектрического состояния внутри областей. Полярные области формируют суперпараэлектрическое состояние в centrosymmetric матрице YCO. При температурах $T \leq T_{fr}$, при которых $kT_{fr} \leq E_A$ активационного барьера на границах полярных областей, возникает замороженное суперпараэлектрическое состояние. Для такого состояния характерно наблюдение максимумов пиротока и петель гистерезиса. Анизотропия электрической поляризации связана с тем, что антисегнетоэлектрическое состояние существует в плоскости (001), перпендикулярной оси c , в то время как области фазового расслоения магнитной природы могут возникать только с поляризацией вдоль оси c . Локальная поляризация структурных областей значительно превышает такую поляризацию областей фазового расслоения.

Список литературы

- [1] B. Rajeswaran, D.I. Khomskii, A.K. Zvezdin, C.N.R. Rao, A. Sundaresam. *Phys. Rev. B* **86**, 214409 (2012).
- [2] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, Y. Tokura. *Nature (London)* **426**, 55 (2004).
- [3] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guba, S.-W. Cheong. *Nature (London)* **429**, 392 (2004).
- [4] Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов, В.А. Санина, Л.М. Сапожникова. *ФТТ* **34**, 108 (1992).
- [5] J. van den Brink, D.I. Khomskii. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434217 (2008).
- [6] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, K. Kohn. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434206 (2008).
- [7] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature (London)* **442**, 759 (2006).
- [8] K.R.S. Preethi Meher, A. Wahl, A. Maignan, C. Martin, O.I. Lebedev. *Phys. Rev. B* **89**, 144401 (2014).
- [9] E.F. Bertaut. In: *Magnetism III* / Ed. G.T. Rado, H. Suhl. Academic, N. Y. (1968). P. 149.
- [10] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. Ориентационные фазовые переходы в редкоземельных магнитных материалах. Наука, М. (1985). 317 с.
- [11] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [12] M. Mostovoy. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).
- [13] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov. *Письма в ЖЭТФ* **103**, 274 (2016).
- [14] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov. *JMMM* **421**, 326 (2017).
- [15] В.А. Санина, Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц, М.П. Щеглов. *ФТТ* **60**, 531 (2018).
- [16] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska. *Phys. Rev. B* **78**, 134107 (2008).
- [17] S.M. Feng, Y.S. Chai, J.L. Zhu, N. Manivannan, Y.S. Oh, L.J. Wang, J.S. Wang, C.Q. Jin, Kee Hoon Kim. *New J. Phys.* **12**, 073006 (2010).
- [18] В.А. Санина, Е.И. Головенчиц, В.Г. Залесский. *Письма в ЖЭТФ* **95**, 429 (2012).
- [19] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **24**, 346002 (2012).
- [20] Б.Х. Ханнанов, В.А. Санина, М.П. Щеглов, Е.И. Головенчиц. *ФТТ* **59**, 1932 (2017).
- [21] 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).
- [22] A.R. Long. *Adv. Phys.* **31**, 587 (1982).
- [23] R.D. Shannon. *Acta Crystall. A* **32**, 751 (1976).
- [24] P.G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [25] Л.П. Горьков. *УФН* **168**, 655 (1998).
- [26] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 533 (2001).
- [27] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, M.P. Scheglov. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 456003 (2011).
- [28] N.A. Hill, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B* **59**, 8759 (1999).

Редактор К.В. Емцев