

Температурный гистерезис магнитных фазовых переходов в $\text{Tb}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 0.2, 0.25$)

© И.А. Зобкало¹, С.В. Гаврилов¹, В.А. Санина², Е.И. Головенциц²

¹Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: zobkalo@npfi.spb.ru

Методами рассеяния нейтронов проведены исследования температурной эволюции магнитной структуры мультиферроиков $\text{Tb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 0.20, 0.25$). Установлено, что при качественном подобии магнитных состояний и серии фазовых переходов для чистого TbMn_2O_5 (ТМО) и легированных кристаллов $\text{Tb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ (ТСМО, $x = 0.2$ и 0.25) имеется ряд существенных отличий в их свойствах. В отличие от ТМО, где наблюдаются три магнитные фазы, в ТСМО обнаружены две магнитные фазы, сосуществующие друг с другом в широком температурном интервале, обнаруживая довольно широкий температурный гистерезис. Одна из фаз с волновым вектором $\mathbf{k}_1 = (0.5, 0, k_{z1})$, $k_{z1} = 0.25$ — соразмерная, возникает при температурах ниже $T_N \sim 39$ К (для $x = 0.2$), $T_N \sim 38$ К ($x = 0.25$). Вторая фаза — несоразмерная с вектором $\mathbf{k}_2 = (1/2, 0, k_{z2})$, $k_{z2} = 0.256(2)$, появляется при охлаждении при $T = 21$ К ($x = 0.2$) и 19 К ($x = 0.25$). При дальнейшем охлаждении до 16 К компонента k_{z2} изменяется до $0.292(2)$, и затем сохраняется неизменной. Компонента же k_{z1} увеличивается до величины $0.280(2)$ в диапазоне 15 – 10 К, после чего остается постоянной вплоть до 1.5 К. При повышении температуры наблюдается обратное изменение компонент k_{z1} и k_{z2} к первоначальным значениям, однако эти изменения происходят при температурах на 7 К выше, чем при понижении температуры. Для ТМО также наблюдалось сосуществование двух фаз, но температурный гистерезис оказался значительно меньшим, чем в ТСМО. Мы связываем это с различной плотностью доменных границ и различными размерами доменов в чистых и легированных кристаллах.

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-02-01363-а, 11-02-00218-а, Минобрнауки № 16.518.11.7034 и грантом Президиума РАН.

1. Введение

Редкоземельные манганаты RMn_2O_5 являются одним из наиболее интересных объектов исследования в физике сильнокоррелированных систем. Многочисленные исследования (см., например, [1–5] и ссылки в них) подтверждают ранние предположения [6,7] о том, что в этих соединениях появление сегнетоэлектричества связано с магнитным порядком, а также обнаруживают большое разнообразие взаимосвязи магнетизма и электричества. Особенности магнитоэлектрических взаимодействий, обнаруженных в этих системах, обращают на себя повышенное внимание и с точки зрения развития высокотехнологичных приложений на их основе.

Кристаллическая структура RMn_2O_5 описывается орторомбической группой $Pbam$ ($Z = 4$), параметры ячейки для TbMn_2O_5 : $a = 7.3251$ Å, $b = 8.5168$ Å, $c = 5.6750$ Å [8]. Ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} занимают неэквивалентные позиции, образуя две взаимодействующие марганцевые подрешетки. Кристалл содержит октаэдры Mn^{4+}O_6 , соединенные по ребру вдоль оси c , пары пятиконечных пирамид Mn^{3+}O_5 , соединенных с двумя цепочками Mn^{4+}O_6 . Рассматривая возможные пути магнитного обмена между ближайшими спинами марганца, можно выделить пять вариантов обменного взаимодействия с близкими по величине энергиями. Конкуренция обменных взаимодействий не только бли-

жайших, но и следующих за ближайшими соседями, прямых и косвенных, приводит к тому, что система становится фрустрированной и обеспечивает разнообразные магнитоупорядоченные фазы с длинноволновой модуляцией. Магнитная фазовая диаграмма TbMn_2O_5 выглядит следующим образом: при 43 К происходит упорядочение в несоразмерную структуру с волновым вектором $\mathbf{k}_{NT-IC} = (\sim 0.5, 0, 0.3)$; затем, при $T = 33$ К происходит переход в магнитную структуру с соразмерным волновым вектором $\mathbf{k}_{CM} = (0.5, 0, 0.25)$; и, наконец, при $T = 24$ К происходит еще один переход — вновь в магнитную структуру с несоразмерным вектором $\mathbf{k}_{LT-IC} = (0.48, 0, 0.32)$ (см., например, [5]).

Для объяснения магнитной природы сегнетоэлектричества в этих соединениях принято использовать модель обменной стрикции, в ее основе лежит зарядовое и спиновое упорядочение. Сегнетоэлектричество в RMn_2O_5 индуцируется специфическим зарядовым упорядочением в последовательном распределении пар ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} вдоль оси b кристалла с чередующимися взаимными ориентациями спинов между парами этих ионов — ферромагнитная ориентация чередуется с антиферромагнитной. Сильный двойной обмен приводит к ферромагнитной ориентации спинов в парах $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$. Более слабый косвенный обмен — к антиферромагнитной ориентации спинов для таких пар. В результате обменного стрикционного механизма меняются расстояния меж-

ду ферромагнитными и антиферромагнитными парами. Это нарушает центральность и появляется поляризация вдоль оси b [9].

С целью изменения магнитных взаимодействий и зарядового упорядочения в подсистеме ионов марганца было использовано легирование TbMn_2O_5 (ТМО) церием. Были выращены монокристаллы $\text{Tb}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и $\text{Tb}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (ТСМО_0.2 и ТСМ_0.25). Ионы церия замещают ионы тербия и могут иметь валентность от +3 до +4. Радиус ионов Ce^{4+} и Ce^{3+} — 1.11 и 1.28 Å, соответственно [10], а ионный радиус Tb^{3+} — 1.18 Å. Так что можно предположить, что в ТСМО валентность церия — +4, учитывая меньший размер ионов Ce^{4+} и данные работы [11]. В результате возникает свободный электрон ($\text{Tb}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + e$), который распространяется в подсистеме ионов марганца ($\text{Mn}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$). Таким образом, легирование изменяет соотношение числа ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , увеличивая концентрацию ионов Mn^{3+} в сравнении с Mn^{4+} . Т.е. легирование изменяет описанное выше зарядовое упорядочение, реализующееся в ТМО при равном количестве разновалентных ионов. В результате увеличивается число ферромагнитных пар $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, между которыми имеет место перенос заряда (двойной обмен) [12,13].

Ранее влияние легирования ионами Ce^{4+} кристалла EuMn_2O_5 ($\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ — ЕСМО-0.2) на его магнитные и сегнетоэлектрические свойства в широкой области температур 5–300 К было изучено в [14–16]. В [14] исследование теплоемкости ЕМО и ЕСМО-0.2 при низких температурах обнаружило существование в ЕСМО того же набора фазовых переходов, что и в ЕМО. Это свидетельствовало о том, что объем кристалла ЕСМО-0.2, модифицированный легированием, мал, и основной объем этого кристалла подобен ЕМО.

В работах [14–16] показано, что в ЕСМО-0.2, аналогично тому, как это имеет место в манганитах—перовскитах [12,13], наблюдается фазовое расслоение на ферромагнитную фазу с носителями заряда и антиферромагнитную, диэлектрическую фазу. Ферромагнитные области с локализованными носителями заряда формируют 2D-структуры, состоящие из нескольких слоев с различными свойствами. В этих слоях были обнаружены однородные спин-волновые возбуждения [16], параметры которых позволяли судить о свойствах отдельных слоев 2D-структур. Оказалось, что подобные, но значительно менее интенсивные однородные спин-волновые возбуждения наблюдались и в нелегированном ЕМО [16]. В [16] было высказано предположение о том, что занимающие малый объем кристалла 2D-структуры не распределены произвольно в объеме кристалла, а являются границами между отдельными мультиферроичными доменами.

Мы полагаем, что влияние легирования ионами церия подобно во всем классе мультиферроиков RMn_2O_5 . Возникает вопрос, изменяются ли объемные магнитные свойства внутри мультиферроичных доменов в легированных кристаллах в сравнении с исходными нелегированными кристаллами. В настоящей работе

методами нейтронного рассеяния изучаются особенности магнитного состояния ТСМО в сравнении с ТМО. При этом главным образом мы получаем информацию от основного объема легированного кристалла, слабо модифицированного легированием.

2. Экспериментальные результаты

Монокристаллы ТМО, ТСМО-0.2 и ТСМО-0.25 были выращены методом спонтанной кристаллизации по технологии [17]. Образцы ТСМО (0.2 и 0.25) имели форму „таблетки“ с примерными размерами до $3 \times 3 \times 1$ mm, их состав был установлен флуоресцентным рентгеновским методом. Кристаллическая структура этих соединений была определена методом нейтронного рассеяния; она так же, как и все RMn_2O_5 описывается группой $Pbam$, а параметры ячейки $a = 7.357(4)$ Å, $b = 8.540(5)$ Å, $c = 5.683(4)$ Å [18] — что не слишком отличается от параметров ячейки для ТМО. Кристаллы ТМО имели размеры $\sim 4 \times 4 \times 4$ mm.

Эксперименты по нейтронному рассеянию были выполнены на спектрометре поляризованных нейтронов на реакторе ВВР-М, длина волны нейтронов — $\lambda = 2.1$ Å. Измерения производились в двух температурных режимах: режим охлаждения, при котором каждое последующее измерение происходило при более низкой температуре, чем предыдущее, и режим нагрева — каждое измерение проводилось при температуре, более высокой, чем предыдущее. Измерения производились как для исходных кристаллов ТМО, так и для легированных ТСМО. Оказалось, что в ТСМО происходит каскад магнитных фазовых переходов, параметры которых, в общих чертах, находятся в хорошем согласии с работами [5,19–22] для ТМО. Однако имеется и ряд отличий.

В ТМО наблюдается следующая серия фазовых переходов: при $T_N \approx 42$ К происходит упорядочение в несоразмерную магнитную структуру с вектором $\mathbf{k} = [\sim 0.490, 0, \sim 0.27]$; при $T \approx 37$ К — переход в соразмерную структуру с $\mathbf{k} = [0.5, 0, 0.25]$; при $T \approx 26$ К — переход вновь в несоразмерную структуру с вектором $\mathbf{k} = [\sim 0.488, 0, \sim 0.312]$. Все эти переходы первого рода, характерная особенность которых — сосуществование двух фаз в некотором интервале температур. Диапазон сосуществования двух фаз, как правило, 1–2 К, что наблюдалось в ряде работ, например [21,22]. Наши измерения показывают, что температурный интервал, в котором сосуществуют две фазы, сдвигается по температуре в зависимости от того, в каком режиме производились измерения — в режиме охлаждения или нагрева. Ширина этого температурного интервала также зависит от того, в каком режиме — нагрева или охлаждения были выполнены измерения (рис. 1, а).

В ТСМО-0.2 (рис. 1, б) при температурах ниже $T_N \sim 39$ К было обнаружено магнитное рассеяние, которое свидетельствует о том, что происходит магнитное упорядочение в марганцевой подсистеме с волновым вектором структуры $\mathbf{k}_1 = (0.5, 0, k_{z1})$, $k_{z1} = 0.25$. Т.е. в

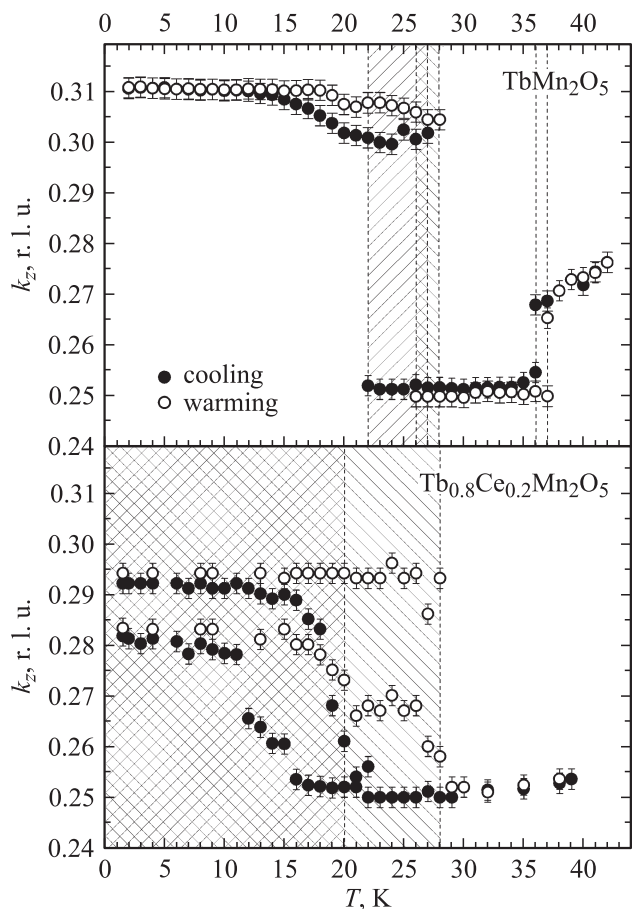


Рис. 1. Температурная зависимость компонент k_z векторов магнитной структуры для *a* — ТМО, *b* — ТСМО-0.2. Заштрихованные области соответствуют температурным диапазонам, в которых сосуществуют две магнитные фазы, штриховка влево соответствует режиму охлаждения, вправо — режиму нагрева.

легированном кристалле магнитное упорядочение возникает при несколько более низкой температуре и сразу в соразмерную фазу.

Измерения производились для нескольких сателлитов вида $(h\ 0\ l) \pm \mathbf{k}_1$ в режиме охлаждения. При дальнейшем охлаждении, при $T = 21$ К наблюдалось появление сателлитов, соответствующих магнитной структуре с несоизмерным вектором $\mathbf{k}_2 = (1/2, 0, k_{z2})$, $k_{z2} = 0.256(2)$, которые сосуществуют с соразмерным сателлитом, появившемся ниже T_N . Вплоть до температуры 1.5 К появления новых магнитных пиков не обнаружено (рис. 1, *b*). Измерения, сделанные при нагреве ТСМО-0.2, обнаруживают существенные различия в результатах сканирования, проведенных при охлаждении для тех же сателлитов и при тех же температурах. На рис. 2 сравниваются результаты сканирования сателлита $(1\ 0\ 0)^+$ при нескольких температурах, сделанные в режимах охлаждения и нагрева.

Видно, что в температурной области выше 21 К, т.е. там, где при охлаждении был один узкий симметричный

пик, в режиме нагрева существует довольно широкий пик, состоящий, по-видимому, из двух рядом расположенных отражений, соответствующих \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 .

Измерения температурных зависимостей магнитных сателлитов показывают, что эволюция магнитного порядка в ТСМО-0.2 происходит следующим образом (рис. 1, *b*):

— Ниже температуры $T_N \sim 39$ К появляется магнитное упорядочение с вектором $\mathbf{k}_1 = (0.5, 0, k_{z1})$, $k_{z1} = 0.25$.

— При температуре 21 К появляется магнитная структура с вектором $\mathbf{k}_2 = (1/2, 0, k_{z2})$, $k_{z2} = 0.256(2)$.

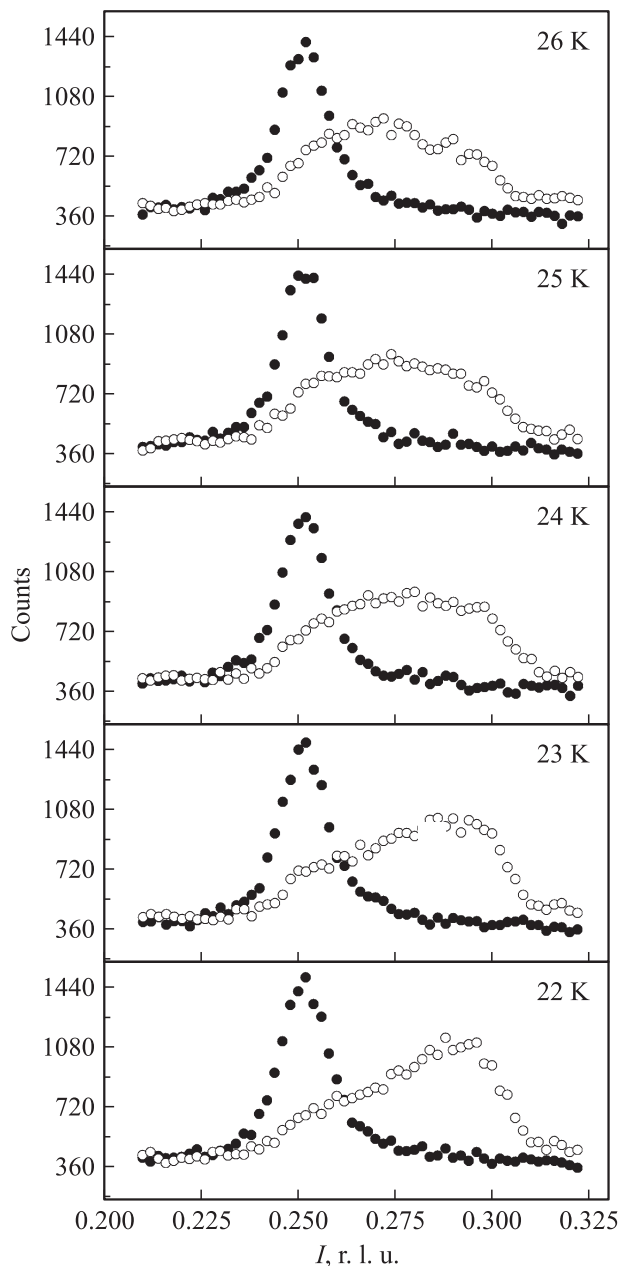


Рис. 2. Сравнение результатов сканирования сателлита $(1\ 0\ 0)^+$ ТСМО-0.2 для режимов охлаждения — темные кружки, нагрева — светлые кружки.

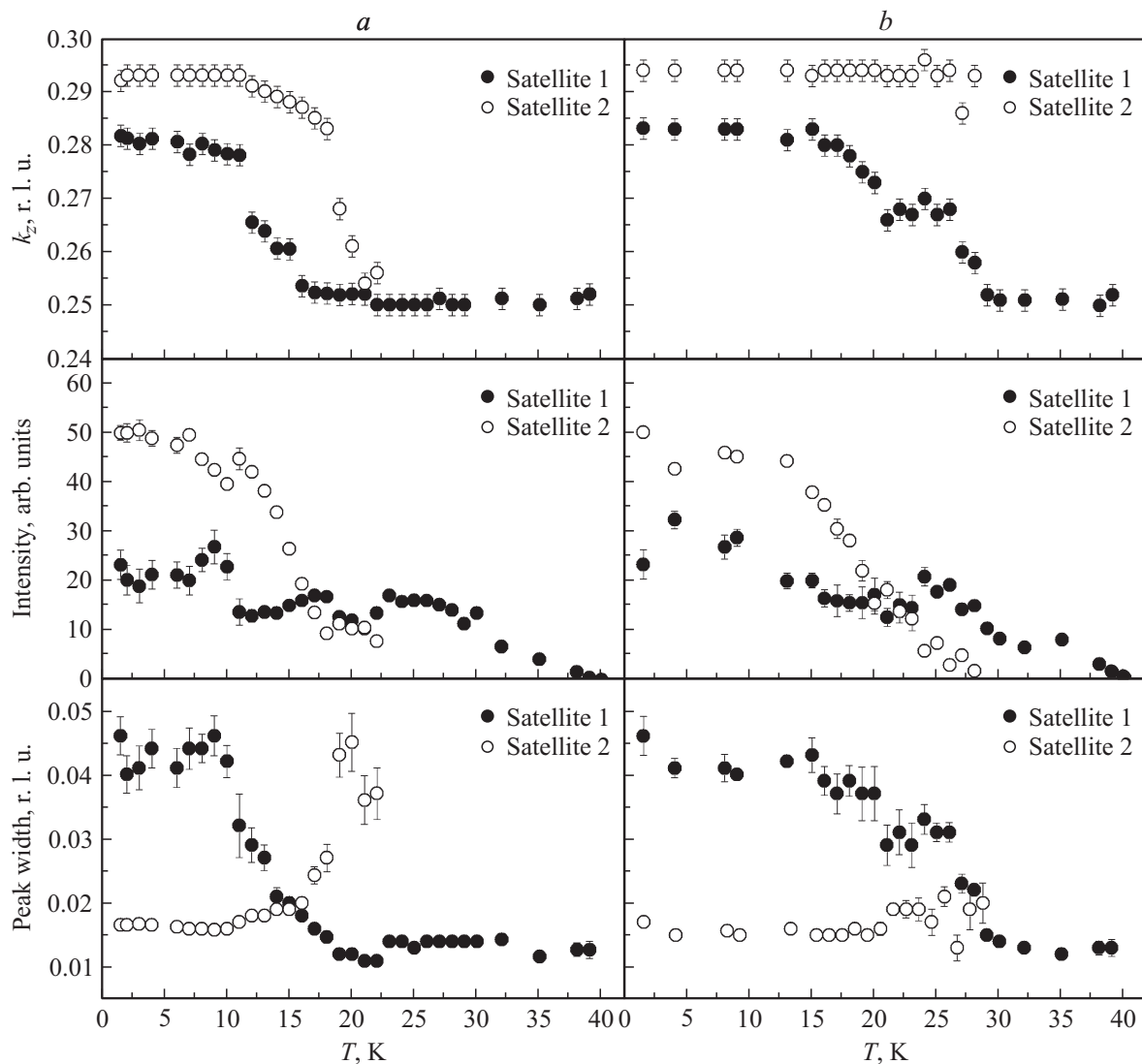


Рис. 3. Зависимости положения, интенсивности и ширины магнитных спутников в ТСМО-0.2 от температуры при охлаждении до 1.5 К (*a*) и нагревании (*b*).

— При дальнейшем понижении температуры происходит следующее изменение компонент векторов магнитных структур: k_{z2} увеличивается и, начиная с температуры 16 К, k_{z2} имеет постоянную величину 0.292(2); k_{z1} — начинает изменяться при температурах выше ~ 15 К и при ~ 10 К достигает величины 0.284(2), после чего остается постоянной вплоть до 1.5 К.

— При повышении температуры от 1.5 К, в режиме „нагрева“, происходят обратные изменения параметров магнитных спутников, однако эти изменения сдвинуты в область более высоких температур, примерно на 7 К выше по сравнению с режимом охлаждения. Так, k_{z1} не изменяется в пределах погрешности измерений до температуры 18 К. В интервале температур 18–28 К k_{z1} начинает плавно изменять свое значение до 0.250(2). При дальнейшем повышении температуры k_{z1} не изменяется. Величина k_{z2} также не изменяет своего значения до 22 К, после чего плавно уменьшается до 0.265

при 28 К. Выше этой температуры существует только магнитный спутник, соответствующий соразмерной магнитной структуре с вектором $\mathbf{k}_1 = (0.5, 0, k_{z1})$.

Измерения, выполненные для ТСМО-0.25, показывают примерно такую же последовательность и температурный гистерезис магнитных фазовых переходов, как и в ТСМО-0.2, с тем отличием, что их температуры несколько ниже: $T_N \sim 38$ К, фаза с $\mathbf{k}_2 = (0.50k_{z2})$ появляется при 19 К при охлаждении и исчезает при 27 К при нагреве.

Таким образом, при качественном подобии магнитных состояний исходного и легированного кристалла и серии фазовых переходов, легирование ТМО приводит к существенному отличию в магнитных свойствах ТСМО.

В отличие от ТМО, где мы наблюдаем три магнитные фазы, в ТСМО (0.2 и 0.25) обнаружены две магнитные фазы, сосуществующие в широком температурном диапазоне, одна из которых возникает при более высокой

температуре — 39 К (для $x = 0.2$, 38 К — для $x = 0.25$), вторая ($\mathbf{k}_2 = (0.5, 0, k_{z2})$) — при температуре 21 К (для $x = 0.2$, 19 К — для $x = 0.25$). Область сосуществования фаз в ТСМО значительно шире, обуславливая более широкий по температуре гистерезис, по сравнению с ТМО. Компоненты k_{z1} и k_{z2} векторов магнитной структуры ТСМО претерпевают изменения при снижении температуры, при повышении температуры эти компоненты k_{z1} и k_{z2} возвращаются к первоначальным значениям, однако эти обратные изменения происходят при более высоких температурах, чем при охлаждении.

Мы полагаем, что в ТСМО увеличивается плотность 2D-ферромагнитных структур с носителями заряда по сравнению с ТМО. Как показано в работах [15,16] такие 2D-образования формируются как в ЕМО, так и ЕСМО. В последних их концентрация значительно больше. Большая концентрация таких 2D-образований в легированных кристаллах приводит к уменьшению размеров доменов в мультиферроиках и к изменению волнового вектора магнитных структур внутри доменов. Последнее, возможно, обусловлено необходимостью согласования волновых векторов магнитных структур доменов с состоянием 2D-структур, являющихся скорее всего доменными границами. Наблюдаемое увеличение ширины магнитных сателлитов $(h\ 0\ l) \pm \mathbf{k}_1$ при понижении температуры (рис. 3) может быть связано с уменьшением размеров доменов, соответствующих магнитной фазе с вектором структуры \mathbf{k}_1 .

Большая величина температурного гистерезиса в эволюции магнитной структуры в ТСМО, по-видимому, обусловлена сосуществованием двух магнитных фаз и их доменной структурой.

Наличие зарядового упорядочения в ТМО при равном количестве ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и выгодность образования ферромагнитных пар при переносе заряда между этими ионами (двойной обмен) приводят к формированию малой концентрации 2D-сверхструктурных образований и в нелегированном кристалле. В работах [15,16] это демонстрируется для ЕМО и ЕСМО. Этот процесс усиливается при наличии кислородной нестехиометрии, которая в малой степени присутствует в любом реальном кристалле. По этой причине и в нелегированном кристалле ТМО имеется небольшой температурный гистерезис с узкой по температуре областью сосуществования фаз.

3. Заключение

Проведены нейтронные исследования температурной эволюции магнитных фаз в монокристаллах мультиферроиков $TbMn_2O_5$, $Tb_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ и $Tb_{0.75}Ce_{0.25}Mn_2O_5$. Легирование исходного соединения $TbMn_2O_5$ церием, изменяя соотношение ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , приводит к заметному изменению структуры магнитных взаимодействий. В системе возникает сосуществование двух магнитных фаз в широком температурном диапазоне.

Близость друг к другу векторов магнитной структуры двух сосуществующих фаз \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 свидетельствует о близости обменных взаимодействий, эффективных в доменах, соответствующих этим фазам.

В результате легирования увеличивается число ферромагнитных пар $Mn^{3+}-Mn^{4+}$, служащих основой для формирования 2D-ферромагнитных слоев, содержащих локализованные носители заряда. Подобный процесс в меньшей степени характерен и для чистых кристаллов. Скорее всего, такие 2D-структуры являются доменными границами между мультиферроичными доменами кристаллов. Мы полагаем, что значительно большая плотность таких доменных границ в легированных кристаллах приводит к уменьшению размеров доменов по сравнению с чистыми кристаллами. Большая величина температурного гистерезиса в легированных кристаллах $Tb_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ и $Tb_{0.75}Ce_{0.25}Mn_2O_5$ связана с высокой концентрацией более мелких магнитных доменов, соответствующих магнитным фазам. В свою очередь, малая концентрация 2D-ферромагнитных доменных границ в $TbMn_2O_5$ предполагает меньшую плотность доменных границ при наличии более крупных магнитных доменов, что приводит к уменьшению температурного гистерезиса в чистом соединении.

Список литературы

- [1] I. Kagomiya, K. Kohn, T. Uchiyama. *Ferroelectrics*, **280**, 131, (2002).
- [2] G.R. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S-W. Cheong, J. Rodrigues-Carvajal. *Phys. Rev. B* **71**, 214 402, (2005).
- [3] D. Higashiyama, S. Miyasaka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **72**, 064 421 (2005).
- [4] Y. Bodenthin, U. Staub, M. García-Fernández, M. Janoschek, J. Schlappa, E.I. Golovenchits, V.A. Sanina, S.G. Lushnikov. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 027 201 (2008).
- [5] L.C. Chapon, G.R. Blake, M.J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P.G. Radaelli, S-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177 402 (2004).
- [6] K. Saito, K. Kohn. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 2855 (1995).
- [7] Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов, В.А. Санина, Л.М. Сапожникова. *ФТТ* **34**, 108 (1992).
- [8] J.A. Alonso, M.T. Casais, M.J. Martinez-Lope, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 8515 (1997).
- [9] J. Van den Brink, D.I. Khomskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434 217 (2008).
- [10] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [11] Z.H. Sun, B.L. Cheng, S. Dai, K.J. Jin, Y.L. Zhou, Y.B. Lu, Z.H. Chen, G.Z. Yang. *JAP* **99**, 084 105 (2006).
- [12] Л.П. Горьков. *УФН* **168**, 665 (1998).
- [13] М.Ю. Карап, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 577 (2001).
- [14] 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**, 224 401 (2009).
- [15] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, M.P. Scheglov. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 456 003 (2011).

- [16] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **24**, 346 002 (2012).
- [17] В.А. Санина, Л.М. Сапожникова, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов. *ФТТ* **30**, 3015 (1988).
- [18] I. Urcelay, J.L. Garcia-Munoz, I.V. Golosovsky, I.A. Zobkalo, E. Ressouche. Готовится к публикации.
- [19] C. Wilkinson, P.J. Brown, T. Chatterji. *Phys. Rev. B* **84**, 224 422 (2011).
- [20] J. Koo, S. Ji, T.-H. Jang, Y.H. Jeong, K.-B. Lee, T.Y. Koo, S.A. Kim, C.-H. Lee. *J. Korean Phys. Soc.* **51**, 562 (2007).
- [21] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, K. Kohn. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434 206 (2008).
- [22] P.G. Radaelli, L.C. Chapon. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434 213 (2008).