

# Магнитные и электрические свойства кристаллов $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$ и $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$

© Е.И. Головенчик, В.А. Санина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: e.golovenchits@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2004 г.)

Получены монокристаллы твердых растворов  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  и  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ , обладающие структурой ромбически искаженного перовскита. Соединение  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  при температурах выше 120 К проявляет свойства структурного стекла, оставаясь диэлектриком при всех температурах. Дальний магнитный порядок при этом отсутствует. Соединение  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  при температурах выше 120 К обладает полупроводниковой проводимостью и обнаруживает скачок проводимости при  $T = 175$  К, обусловленный переходом металл–диэлектрик в ограниченных областях кристалла. В этих областях возникают ферромагнитный момент, обусловленный двойным обменом через носители заряда, и локальная электрическая поляризация.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-16140а, частично грантами фонда „Фундаментальные исследования“ Президиума РАН (проект „Квантовая макрофизика“) и Отделения физических наук РАН (проект „Фазовые переходы в конденсированных средах“).

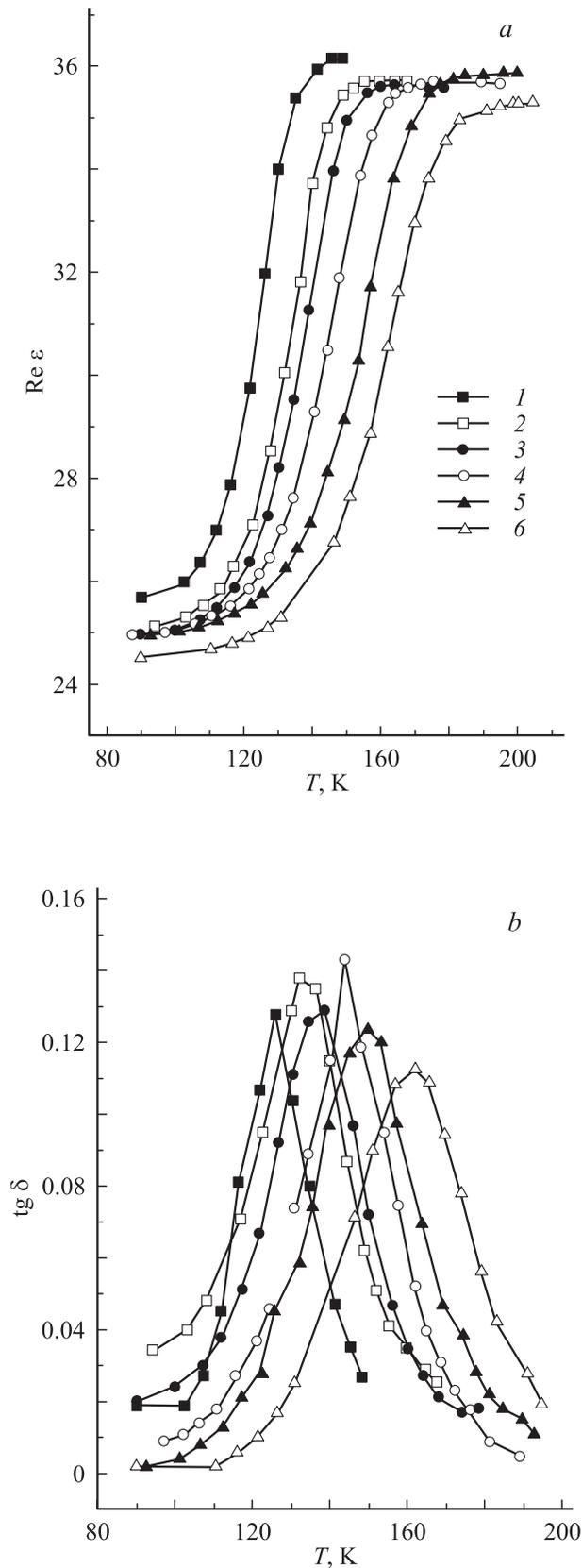
В соединениях  $\text{La}_{(1-x)}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) при оптимальной концентрации легирования наблюдаются переход металл–диэлектрик вблизи комнатной температуры и колоссальное магнитосопротивление вблизи этого перехода. При этом в кристалле возникает фазовое расслоение на металлическую (ферромагнитную) и диэлектрическую (антиферромагнитную или парамагнитную) фазы. Ферромагнитное упорядочение обусловлено двойным обменом через свободные носители заряда между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в легированном составе [1–4]. Отметим, что исходный кристалл  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{La}$  или редкоземельный ион) является однородным в структурном и магнитном отношении. Такие кристаллы имеют структуру перовскита (пространственная группа  $Pbnm$ ). В нелегированных кристаллах  $\text{RMnO}_3$  содержатся только ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , и кристаллы являются диэлектрическими во всем температурном диапазоне (5–300 К). При этом для ионов  $\text{Mn}^{3+}$  имеется упорядочение орбиталей  $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$  в слоях  $ab$ . Такое орбитальное упорядочение вызывает ферромагнитное упорядочение спинов в этих же слоях. Между слоями существует антиферромагнитный обмен, приводящий к антиферромагнитному состоянию типа  $A$  с температурой Нееля  $T_N \sim 140$  К для случая  $\text{R} = \text{La}$  [1]. При замене иона  $\text{La}$  на другие редкоземельные ионы структурное и магнитное состояния аналогичны, но температура Нееля оказывается ниже ( $T_N \sim 35\text{--}55$  К) [5]. Имеется большое число работ, посвященных исследованию легированных манганитов  $\text{RMnO}_3$  со структурой перовскита, обладающих колоссальным отрицательным магнитосопротивлением.

Задачей настоящей работы является исследование влияния легирования ионами  $\text{Sr}^{2+}$  кристалла манганита  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  с той же пространственной группой симметрии  $Pbnm$ , что и у чистого  $\text{EuMnO}_3$ , но

который уже до легирования ионами стронция был структурно и магнитно-разупорядоченным, оставаясь при этом диэлектрическим вплоть до 300 К. В соответствии с данными настоящей работы в кристалле  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  при температурах ниже 120 К, по-видимому, реализуется антисегнетоэлектрическое состояние. При  $T > 120$  К в нем возникает стеклоподобное структурное состояние, при котором сосуществуют области с локальными структурными корреляциями с широким набором времен релаксации. Однородный дальний магнитный порядок в  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  отсутствует. При легировании этого кристалла небольшим количеством ионов  $\text{Sr}^{2+}$  (при сохранении случайного потенциала в решетке) появляются ионы  $\text{Mn}^{4+}$  и носители заряда. При этом могут возникать области ограниченных размеров с проводимостью, в которых имеются ферромагнитный момент и электрическая поляризация. Можно надеяться на то, что магнитные и диэлектрические свойства при этом будут управляться меньшими внешними полями и в более широкой области температур, чем в легированных соединениях кристаллов  $\text{RMnO}_3$ . В данной работе продемонстрирована возможность существования подобных областей в кристалле  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ .

а)  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$ . Изучены магнитные и электрические свойства монокристаллов твердых растворов  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$ , обладающих структурой перовскита с орторомбическими искажениями (пространственная группа  $Pbnm$ , параметры ячейки  $a = 5.342(2)$  Å,  $b = 5.857(2)$  Å,  $c = 7.470(1)$  Å).

Исходные соединения, на основе которых сформирован твердый раствор ( $\text{EuMnO}_3$  и  $\text{BiMnO}_3$ ), имеют различную симметрию и проявляют разные магнитные свойства. Оба эти кристалла обладают перовскитоподобной структурой, но с различными типа-



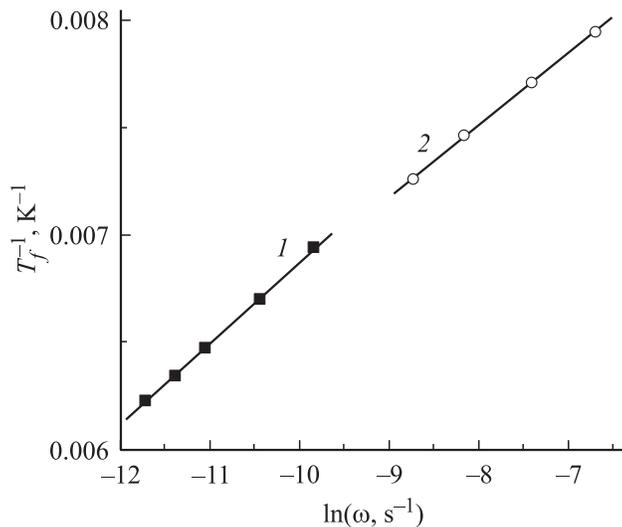
**Рис. 1.** Температурная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) в кристалле  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  для частот, равных 0.13 (1), 0.56 (2), 1 (3), 3 (4), 10 (5) и 20 kHz (6).

ми искажений. Для  $\text{EuMnO}_3$  характерны орторомбические искажения (центросимметричная пространственная группа  $Pbnm$  с параметрами ячейки  $a = 5.3522(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8265(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.4720(7) \text{ \AA}$ ). Этот кристалл имеет антиферромагнитное упорядочение типа A с температурой Нееля  $T_N \sim 40 \text{ K}$  [5].  $\text{BiMnO}_3$  обладает моноклинной нецентросимметричной пространственной группой  $C2$ . Параметры ячейки  $a = 9.5317(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6047(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.8492(7) \text{ \AA}$ . Этот кристалл является биферроиком, т.е. обладает одновременно ферроэлектрическим (с температурой Кюри  $T_C \sim 750 \text{ K}$ ) и ферромагнитным ( $T_C \approx 105 \text{ K}$ ) упорядочением. Магнитный момент  $\sim 3.2 \mu_B$  направлен вдоль оси  $[010]$  [6]. Отметим, что соединение  $\text{BiMnO}_3$  (не только монокристалл, но и поликристалл) можно синтезировать лишь при высоком давлении. Монокристаллы  $\text{Eu}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  нам удалось получить при атмосферном давлении, при этом величина  $x$  зависела от температуры кристаллизации [7]. Проводился рентгеновский фазовый анализ кристаллов. Состав определялся методом флуоресцентного рентгеновского анализа.

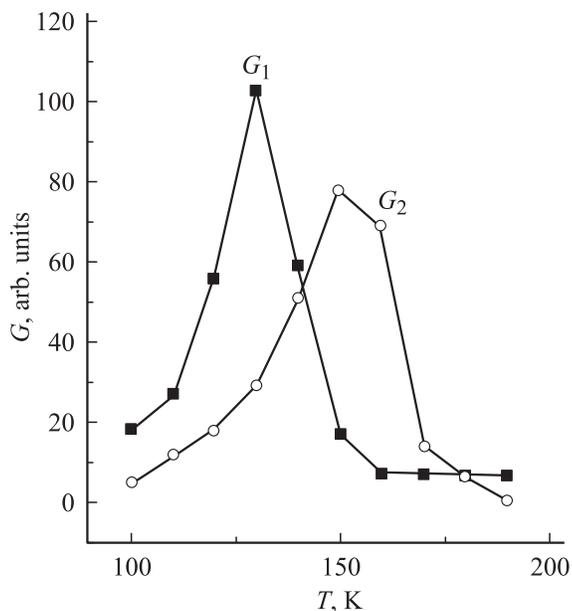
Твердый раствор  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  не обладал ферроэлектрическими свойствами. В этом кристалле было обнаружено стеклоподобное структурное состояние с температурой перехода  $T_f$  (при  $\omega \rightarrow 0$ )  $\approx 120 \text{ K}$ . Однородный магнитный дальний порядок и магнитные фазовые переходы при температурах  $T > T_f$  не были обнаружены.

Рис. 1 демонстрирует особенности вещественной части диэлектрической проницаемости  $\text{Re } \epsilon$  и тангенса угла потерь  $\text{tg } \delta$  вблизи перехода в стеклоподобное состояние, которое реализуется при температурах  $T > T_f$ . Видна частотная дисперсия аномалий диэлектрической проницаемости и потерь. В области низких температур ( $T < T_f$ ) вещественная часть диэлектрической проницаемости является минимальной и практически не зависит от температуры и частоты. Аномалия  $\text{Re } \epsilon$  имеет вид скачка с выходом при температурах  $T > T_f$  на большее и также постоянное по температуре значение. Скачок  $\text{Re } \epsilon$  сопровождается максимумом  $\text{tg } \delta$ . Аномалия  $\text{Re } \epsilon$  в виде скачка обычно характерна для антисегнетоэлектриков [8]. Поэтому можно предполагать, что низкотемпературная фаза  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  является антисегнетоэлектрической, а при  $T > T_f$  реализуется стеклоподобное структурное состояние, в котором имеется широкий набор структурно-коррелированных областей различного размера. При этом результирующая поляризация равна нулю. Низкочастотная дисперсия обусловлена, как и обычно в стеклах, наличием релаксаторов с широким набором времен релаксации ( $\tau_{\min} \ll \tau \ll \tau_{\max}$ ).

Если принять, что  $T = T_f$  — температура максимума производной  $\text{Re } \epsilon$  и максимума  $\text{tg } \delta$  при фиксированной частоте  $\omega$ , то анализ зависимостей  $\text{Re } \epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  от  $T$  (рис. 1 и 2) показывает, что выполняется закон Аррениуса и  $\tau = 1/\omega = \tau_0 \exp(E_A/kT_f)$ . При этом на зависимостях  $1/T_f$  от  $\ln \omega$  имеются два линейных участка с изломом



**Рис. 2.** Зависимость обратной температуры максимума тангенса угла диэлектрических потерь (и одновременно максимума производной скачка вещественной части диэлектрической проницаемости) от логарифма частоты (закон Аррениуса) для кристалла  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость плотности состояний локальных областей структурных корреляций для кристалла  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$ . Темные и светлые символы на кривых  $G_1$  и  $G_2$  относятся к кривым 1 и 2 на рис. 2 соответственно.

при значениях  $T_f = 140 \text{ K}$  и  $\tau = 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ . Величины параметров  $E_A$  и  $\tau_0$  следующие:

$$E_A = 0.377 \text{ meV}, \tau_0 = 1.9 \cdot 10^{-12} \text{ s} (T_f > 140 \text{ K}),$$

$$E_A = 0.337 \text{ meV}, \tau_0 = 3.5 \cdot 10^{-12} \text{ s} (T_f < 140 \text{ K}).$$

Видно, что характерные энергии взаимодействия в двух наборах релаксаторов и времена их жизни близки. По-видимому, они сопряжены с областями локальных структурных корреляций вблизи ионов Bi и Eu.

В  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  имеются два типа фрустрирующих ионов в позициях редкоземельных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (в основном состоянии  ${}^7F_0$ ): хорошо поляризуемые ионы  $\text{Bi}^{3+}$  и ян-теллеровские ионы  $\text{Eu}^{3+}$  (термоактивированные в возбужденное состояние  ${}^7F_1$ , удаленное от основного приблизительно на  $300 \text{ cm}^{-1}$ ). На рис. 3 представлены температурные зависимости плотности состояний  $G(T)$  для двух наборов релаксаторов, полученных из наклонов линейных зависимостей  $\text{Re}\epsilon$  от  $\ln\omega$ , характерных для стекловых состояний (см. [9,10]). Видно, что максимум плотности состояний более крупномасштабных областей структурных корреляций ( $G_1$ ) расположен при более низкой температуре ( $\sim 120 \text{ K}$ ), а максимум для более мелких областей ( $G_2$ ) — при  $T \sim 160 \text{ K}$ .

Таким образом, в твердом растворе  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  при температурах выше  $120 \text{ K}$  существует структурное стеклоподобное состояние и в решетке имеется случайный потенциал.

Наличие случайного потенциала в решетке приводит к случайной анизотропии для магнитной подсистемы ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Согласно теореме Имре и Ма [11], дальний магнитный порядок при этом невозможен, но могут существовать ограниченные области магнитных корреляций.

b)  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Легирование кристаллов  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$ , которые обычно замещают позиции трехвалентных редкоземельных ионов (в нашем случае Eu или Bi), приводит к следующим изменениям в свойствах кристаллов.

1) Для зарядовой компенсации некоторые ионы марганца становятся четырехвалентными, и в кристалле теперь одновременно сосуществуют ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ .

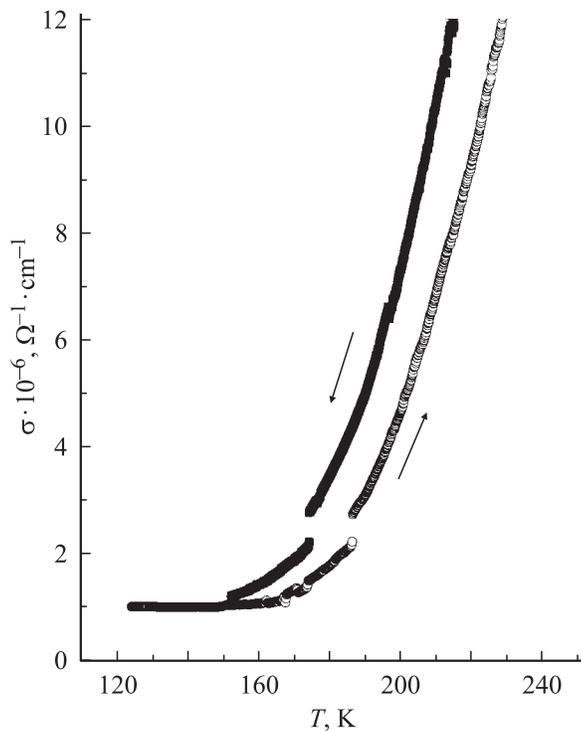
2) Появляются носители заряда, через которые может осуществляться ферромагнитный двойной обмен между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ .

3) Возникают добавочные локальные искажения в решетке, которые при небольшой концентрации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  несколько изменяют распределение локального потенциала, но при этом сохраняются стеклоподобное состояние и случайный потенциал в решетке. Таким образом, в кристалле сохраняется случайная магнитная анизотропия и носители заряда при температуре  $T > 120 \text{ K}$  оказываются в случайном потенциале.

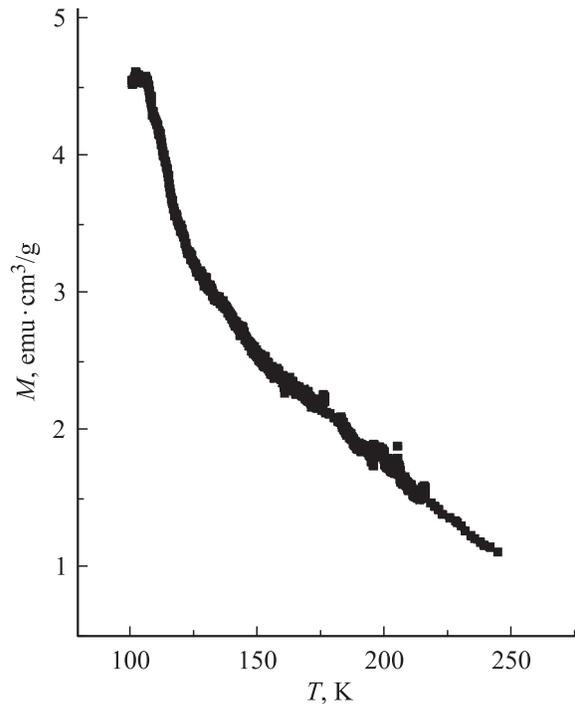
Рассмотрим особенности проводимости кристалла  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  (рис. 4). Как уже отмечалось, исходный кристалл  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  вплоть до комнатной температуры сохранял высокое удельное сопротивление  $\rho \geq 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . Легированный состав имел такое же по величине сопротивление до температур возникновения стекловидного состояния. При температурах выше  $150 \text{ K}$  проводимость нарастала, обнаруживая скачки при  $175 \text{ K}$  при нагревании кристалла и  $183 \text{ K}$  при его охлаждении. Величина скачка проводимости относительно невелика на фоне общего роста проводимости с температурой, обусловленного термоактивированными прыжками носителей между ямами случайного потенциала решетки. При этом в наиболее крупномасштабных областях, в

которых уровень протекания совпадает с уровнем Ферми или располагается ниже этого уровня, возникает металлическая проводимость (капли) [12]. Наблюдаемые скачки проводимости мы связываем с влиянием на общую проводимость перехода металл–диэлектрик в областях, в которых образовались металлические капли. Однако при малой концентрации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в исследуемом нами составе сквозной металлической проводимости не возникает и кристалл в целом остается диэлектрическим.

Обсудим магнитное состояние легированного кристалла  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Как уже отмечалось, в исходном кристалле  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$  дальний магнитный порядок отсутствует. В легированном составе при наличии носителей заряда могут возникать ферромагнитно-коррелированные состояния в ограниченных областях (ферромагнитные кластеры) за счет двойного обмена. На рис. 5 представлена температурная зависимость магнитного момента в поле 13 кОе. Видно, что магнитное поле ориентирует ферромагнитные кластеры, изначально разупорядоченные полем случайной магнитной анизотропии (остаточный момент в поле, равно нулю, отсутствует). При этом максимальное значение ферромагнитного момента наблюдается вблизи температуры  $T \sim 120$  К. При нарастании температуры момент сначала довольно резко уменьшается, а затем падает линейно с ростом температуры вплоть до комнатной. Магнитный момент в поле до 15 кОе не насыщается при всех температурах от 120 до 300 К.



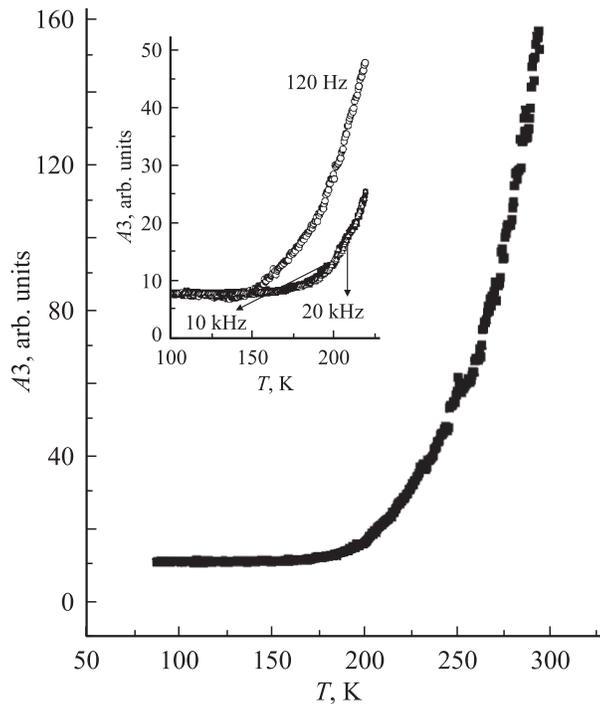
**Рис. 4.** Температурная зависимость проводимости кристалла  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Кривые получены при токе  $5 \mu\text{A}$ . Направление изменения температуры показано стрелками.



**Рис. 5.** Температурная зависимость магнитного момента кристалла  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  в магнитном поле 13 кОе, перпендикулярном оси  $c$  кристалла. Кривая получена при нагревании кристалла.

Таким образом, магнитное состояние кристалла характеризуется наличием ферромагнитных кластеров различного размера. При этом видна корреляция величины и температурной зависимости магнитного момента с температурной зависимостью плотности состояний областей локальных структурных корреляций. Наиболее резкое уменьшение магнитного момента наблюдается в области температур резкого падения плотности состояний наиболее крупномасштабных областей (ср. с рис. 3). Как отмечалось выше, именно в таких областях могут образовываться металлические капли. В области температур относительно более медленного линейного уменьшения намагниченности преобладают более мелкомасштабные области структурных корреляций. При этом концентрация термоактивированных носителей нарастает, а плотность состояний локально коррелированных областей падает. Основной вклад в величину магнитного момента в этом температурном интервале вносят все более мелкие области локальных корреляций.

Обсудим в заключение вопрос о возможности возникновения локальных областей с электрической поляризацией в  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Дело в том, что исходные соединения  $\text{EuMnO}_3$  и  $\text{BiMnO}_3$  являются антисегнето- и сегнетоэлектрически упорядоченными соответственно. В твердом растворе  $\text{Eu}_{0.62}\text{Bi}_{0.38}\text{MnO}_3$ , как отмечалось выше, при температурах  $T > 120$  К возникает стеклоподобное структурное состояние. При этом суммарная поляризация кристалла отсутствует, но



**Рис. 6.** Температурная зависимость третьей гармоники  $A_3$  кристалла  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  (частота и амплитуда первой гармоники составляли  $20 \text{ kHz}$  и  $10 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$  соответственно). На вставке — та же зависимость для ряда частот первой гармоники.

могут существовать локальные полярные области. В легированном составе  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  в области температур  $T > 120 \text{ K}$  сохраняются области локальных структурных корреляций. На границах таких областей имеются скачки потенциала. Наличие носителей заряда в  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  вызывает некоторое изменение внутренних электрических полей и локальной поляризации, не приводя к отличной от нуля поляризации кристалла в целом. Таким образом, одни и те же носители заряда обеспечивают появление ферромагнитного момента (за счет двойного обмена) и влияют на величину электрической поляризации внутри ограниченных областей кристалла. При этом появляется возможность взаимного управления магнитными и электрическими свойствами с помощью внешних электрических и магнитных полей.

Для обнаружения локальной поляризации кристалла  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  мы исследовали нелинейную диэлектрическую восприимчивость аналогично тому, как это делалось в работе [13]. Как известно, при наличии динамических флуктуаций параметра порядка система становится нелинейной и должны существовать нечетные гармоники восприимчивости, характеризующей отклик системы, сопряженный с данным параметром порядка. Такая ситуация реализуется в критической области вблизи фазового перехода либо в стеклоподобных состояниях (типа спинового стекла) [14].

На рис. 6 представлены температурные зависимости третьей гармоники диэлектрического отклика для ряда частот (см. вставку). Видно, что амплитуда третьей гармоники начинает нарастать при температурах выше  $120 \text{ K}$ , т.е. в области температур стеклоподобного структурного состояния. Вторая гармоника в этой области температур на два порядка меньше третьей. В области низких частот видна дисперсия для третьей гармоники. При температурах вблизи  $120 \text{ K}$  существуют наиболее крупномасштабные области, обладающие одновременно поляризацией и магнитным моментом. С ростом температуры при нарастании термоактивированной прыжковой проводимости растет амплитуда третьей гармоники за счет поляризации более мелких центров в кристалле.

Таким образом, в  $\text{Eu}_{0.53}\text{Bi}_{0.32}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  в области температур выше  $120 \text{ K}$  и вплоть до комнатной имеются ограниченные области, обладающие одновременно поляризацией и ферромагнитным моментом.

## Список литературы

- [1] J.M.D. Coey, M. Viret, S. Von Molnar. *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [2] E.L. Nagaev. *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
- [3] Л.П. Горьков. *УФН* **168**, 665 (1998).
- [4] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 577 (2001).
- [5] Y.M. Mukovskii, G. Hilscher, H. Michor, A.M. Ionov. *J. Appl. Phys.* **83**, 7163 (1998).
- [6] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **67**, R 180 401 (2003).
- [7] В.А. Санина, Л.М. Сапожникова, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов. *ФТТ* **30**, 10, 3015 (1988).
- [8] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1983). 240 с.
- [9] С.Л. Гинзбург. *Необратимые явления в спиновых стеклах*. Наука, М. (1989). 151 с.
- [10] А.В. Бабинский, С.Л. Гинзбург, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 5, 289 (1993).
- [11] Y. Imre, S-ka. *Ma. Phys. Rev. Lett.* **35**, 1399 (1975).
- [12] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 396 с.
- [13] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.В. Бабинский. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 8, 634 (1996).
- [14] S.V. Malcev. *Soc. Sci. Rev. A. Phys.* **8**, 323 (1987).