

06,05

Электрическая поляризация в ErCrO_3 , индуцированная локальными полярными областями

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

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

E-mail: sanina@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 октября 2018 г.)

В монокристаллах ErCrO_3 исследовалась электрическая поляризация в интервале температур 5–370 К. Сегнетоэлектрическое упорядочение ни в одном из направлений не было обнаружено. Но наблюдалась электрическая поляризация, индуцированная локальными полярными областями структурной природы. Эти области формируются в матрице кристалла вблизи примесных ионов Bi^{3+} , частично замещающих ионы Er^{3+} в процессе выращивания монокристаллов методом спонтанной кристаллизации в растворителе Bi_2O_3 . Локальные полярные области формируют суперпараэлектрическое состояние. Ниже некоторых температур T_{fr} , в замороженном суперпараэлектрическом состоянии, наблюдались 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 и значительно превышающих T_N магнитного упорядочения. Эти температуры соответствуют условию $kT_{fr} \approx E_A$ активационным барьерам на границах локальных полярных областей.

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

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47242.286

1. Введение

Ранее в ортохромитах $R\text{CrO}_3$ с магнитными редкоземельными R -ионами был обнаружен полярный порядок ниже температуры Нееля T_N магнитного упорядочения [1]. Температуры T_N для $R\text{CrO}_3$ достаточно высоки (130–250 К) и существенно превышают температуры Кюри T_C сегнетоэлектрического упорядочения изученных ранее 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 ниже температуры T_C , превышающей T_N [8].

Ортохромиты $R\text{CrO}_3$ имеют структуру ромбически искаженного перовскита с центросимметричной пр. гр. $Pbnm$ [9,10], запрещающей сегнетоэлектрическое упорядочение. Авторы [1] полагали, что наблюдаемый полярный порядок в $R\text{CrO}_3$, возникающий в предварительно приложенном электрическом поле E , закреплялся R –Cr-обменным взаимодействием ниже T_N . Элементарная ячейка $R\text{CrO}_3$ содержит четыре формульные единицы. Ионы Cr^{3+} расположены в кислородных октаэдрах. 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 $R\text{CrO}_3$ подробно изучались ранее [9,10]. На рис. 1 представлены магнитные структуры, возникающие в $R\text{CrO}_3$. Антиферромагнитное расположение спинов вдоль различных осей кристалла характеризуется векторами \mathbf{A} , \mathbf{C} и \mathbf{G} ($\mathbf{G} \gg \mathbf{A}$, \mathbf{C}). Слабый ферромагнитный момент описывается вектором \mathbf{F} . В ErCrO_3 при температурах $T \leq T_{N1} = 5$ К реализуется антиферромагнитная структура $\Gamma_1(AxGyCz)$, а при $5 \text{ К} \leq T \leq T_{N2} = 130$ К возникает структура $\Gamma_4(GxAyFz)$ (обозначения структур приведены согласно Bertaut [9]). В интересующем нас интервале температур $T > 5$ К в ErCrO_3 имеется антиферромагнитное упорядочение Gx спинов ионов Cr^{3+} вдоль оси $x(a)$ и слабый ферромагнитный момент F_z вдоль оси $z(c)$. На рис. 2 представлена температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости вдоль оси c . Видно, что имеется четкий магнитный фазовый переход вблизи $T_{N2} = 130$ К (далее обозначаемый как T_N). Ионы Er^{3+} (основное состояние $^4I_{15/2}$) обладают большим магнитным моментом $\sim 9 \mu_B$ с большим орбитальным вкладом. Магнитные моменты ионов Er^{3+} жестко ориентированы вдоль оси c сильной одноионной анизотропией, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием, значительно превышающем кристаллическое поле [10].

Отметим, что в [1,8] исследовались керамические образцы $R\text{CrO}_3$, обычно имеющие большое количество

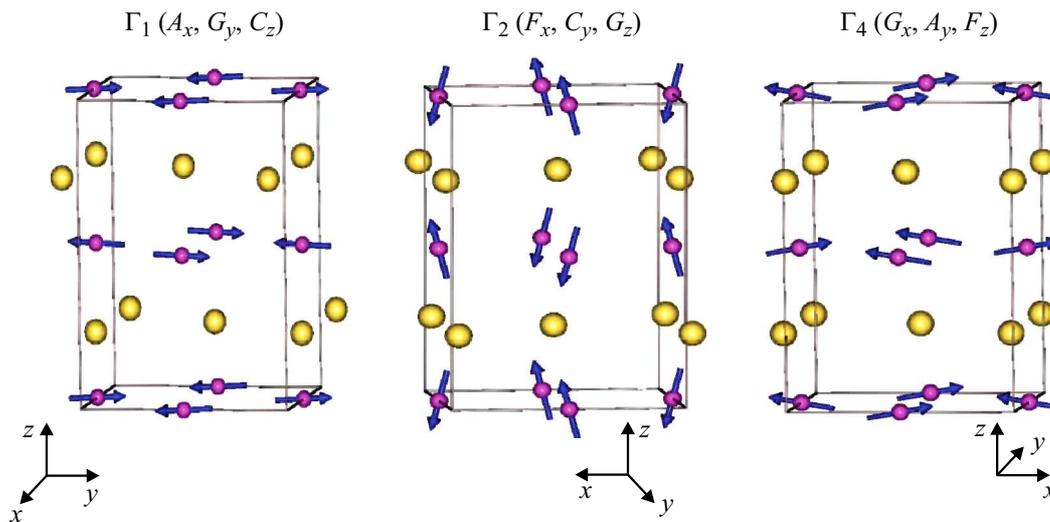


Рис. 1. Возможные типы магнитных структур $RCrO_3$. Стрелками показаны ориентации спинов ионов Cr^{3+} . Более крупные кружки показывают расположение ионов R^{3+} . Обозначения типов структур по Bertaut [9].

дефектов. В этой связи требовалась проверка полученных результатов на монокристаллах. В работе [11] нами было проведено исследование полярных свойств монокристаллов $YCrO_3$ с немагнитным R -ионом. В интервале температур 5–400 К сегнетоэлектрическое упорядочение не было обнаружено ни в одном из направлений кристалла. Однако, наблюдалась электрическая поляризация, индуцированная локальными полярными областями как магнитной, так и структурной природы. Эти области формировались вблизи внедренных в позиции ионов Y^{3+} ионов Pb^{4+} и Pb^{2+} при выращивании монокристаллов методом спонтанной кристаллизации в растворителе $PbO + PbO_2$ [11]. Размеры полярных областей и корреляционные радиусы электродипольных взаимодействий оказались достаточными для формирования

локальных областей с сегнетоэлектрическим упорядочением, с активационными барьерами E_A на их границах. При температурах $kT_{fr} < E_A$ возникало замороженное суперпараэлектрическое состояние, в котором вблизи T_{fr} наблюдались максимумы пиротока, а при $T \leq T_{fr}$ были обнаружены петли гистерезиса электрической поляризации [11]. Эти наблюдения имитировали однородный по образцу сегнетоэлектрический фазовый переход.

Теоретически суперпараэлектрическое состояние отдельных наноскопических сегнетоэлектрических областей (в виде шариков) в centrosymmetric диэлектрической матрице было изучено в [12]. В работе [12] было показано, что при выполнении определенных условий в образце возникает замороженное суперпараэлектрическое состояние, отклик которого на приложенное электрическое поле E имеет вид петель гистерезиса с остаточной поляризацией. Эти условия следующие. Размеры локальных областей R должны быть меньше чем корреляционный радиус R_c взаимодействия между электрическими 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. При достаточно низких температурах $kT_{fr} \leq E_A$ возникает замороженное суперпараэлектрическое состояние, при котором невозможна спонтанная переориентация поляризаций отдельных полярных областей. Такая переориентация возникает при $kT \geq kT_{fr}$, формируя при этом обычное суперпараэлектрическое состояние, в котором остаточная поляризация петля гистерезиса исчезает. Замороженное суперпараэлектрическое состояние наблюдалось нами ранее в мультiferроиках-манганитах RMn_2O_5 ($R = Gd, Bi$) и $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ [13–15], а

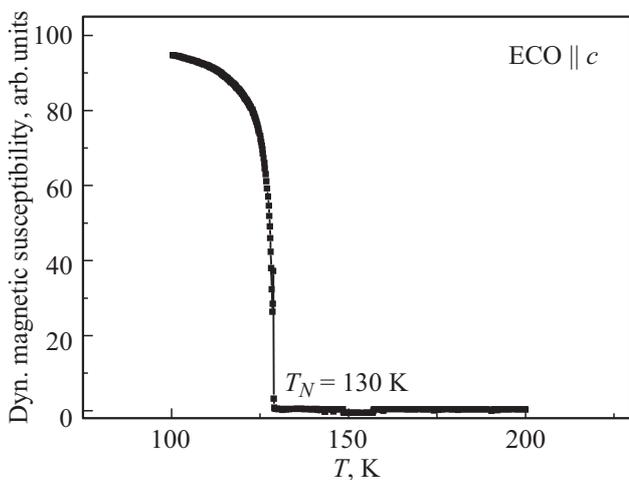


Рис. 2. Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости для ECO вдоль оси c (для F_z -компоненты слабого ферромагнитного момента) на частоте 10 kHz.

также в YCrO_3 [11]. Электрическая поляризация в YCrO_3 наблюдалась как вдоль оси c , так и в поперечной плоскости (001). При этом температуры T_f для этих направлений существенно отличались между собой и значительно превышали T_N . По существу, в [11] было установлено, что в идеальном кристалле YCrO_3 имеется только антисегнетоэлектрическое упорядочение в плоскости (001). Наблюдавшаяся электрическая поляризация была обусловлена локальными полярными областями, формирующимися вблизи дефектов кристалла определенного типа.

Так как в [1] утверждалось, что сегнетоэлектрическое упорядочение в RCrO_3 возникает только для магнитных R -ионов, необходимо было провести исследование электрических полярных свойств в монокристалле RCrO_3 с магнитным R -ионом. В представленной работе впервые проведено комплексное исследование полярных свойств монокристаллов ErCrO_3 (ЕСО) с магнитным R -ионом. Оказалось, что происхождение и свойства наблюдаемой электрической поляризации в ЕСО качественно не отличались от ранее изученного YCrO_3 [11].

2. Объекты и методы исследования

Монокристаллы ЕСО были выращены методом спонтанной кристаллизации в растворе-расплаве и характеризовались симметрией $Pbnm$. В отличие от YCrO_3 , кристаллы ЕСО выращивались с использованием растворителя V_2O_5 . Они имели 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 – 0.8 мм и площадью 3–4 мм². Проводимость и емкость определялись измерителем импеданса Good Will LCR-819 в интервале температур 5–370 К. Электрическая поляризация измерялась двумя методами: методом пиротока и PUND (Positive Up Negative Down) методом измерения петель гистерезиса [16]. 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 [16]. Использовался вариант PUND метода, адаптированного для измерения локальных полярных областей, примененный нами ранее в [11,13–15]. Применение PUND-метода измерения петель гистерезиса позволяет вычестить из поляризации паразитный вклад проводимости. Сравнительный анализ свойств поляризаций, обусловленных локальными полярными областями,

измеренных методами пиротока и PUND-методом в GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ приведен в [15].

Изучались также карты распределения контуров равной интенсивности вокруг узлов обратной решетки для брэгговских рефлексов (004) и (220), дающие информацию о структурных особенностях ЕСО.

3. Экспериментальные результаты и их анализ

3.1. Диэлектрическая проницаемость и проводимость ЕСО

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ в ЕСО вдоль оси c для ряда частот приведены на рис. 3, *a* и 3, *b* соответственно. Аналогичные зависимости в направлении [110] представлены на рис. 3, *c* и 3, *d*. Вдоль оси c наблюдается сравнительно малая диэлектрическая проницаемость ϵ' , слабо нарастающая с температурой и слегка уменьшающаяся с ростом частоты. Несколько выше T_N наблюдаются частотно зависимые аномалии ϵ' в виде ступенек. Температуры ступенек нарастают с ростом частоты и описываются законом Аррениуса с активационным барьером $E_A = 0.3$ eV (рис. 3, *a*).

Обратимся к проводимости ЕСО. Мы имеем дело с действительной частью проводимости $\sigma_1 = \omega \epsilon'' \epsilon_0$ [17], 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 далее σ) зависит как от частоты, так и от температуры. Низкочастотная часть проводимости является бездисперсионной и относится к сквозной проводимости σ_{dc} [17]. Как видно из рис. 3, *b* в ЕСО вдоль оси c , проводимость σ_{dc} мала ($\sim 10^{-7}$ (ohm cm)⁻¹) и слабо изменяется с температурой при $T < 330$ К, что характеризует достаточно высокие диэлектрические характеристики матрицы монокристаллов ЕСО. При температурах аномалий ϵ' (рис. 3, *a*) наблюдаются максимумы проводимости σ (рис. 3, *b*). Температуры максимумов проводимости нарастают с ростом частоты и также описываются законом Аррениуса с $E_A = 0.3$ eV. Наличие частотной дисперсии аномалий ϵ' и σ не позволяют их отнести к сегнетоэлектрическому фазовому переходу. Скорее всего они свидетельствуют о наличии локальных полярных областей, расположенных в исходной матрице кристалла. Но в таких областях с ростом частоты проводимость должна нарастать [17], в то время как в ЕСО (рис. 3, *b*) вплоть до 250 К с ростом частоты проводимость падает, хотя и обнаруживает указанные выше максимумы. И только при температурах выше 250 К с ростом частоты начинает формироваться локальная проводимость, превышающая сквозную проводимость. Зависимость температур равенства сквозной и локальной проводимостей от частоты (рис. 3, *b*) подчиняется закону Аррениуса с активационным барьером

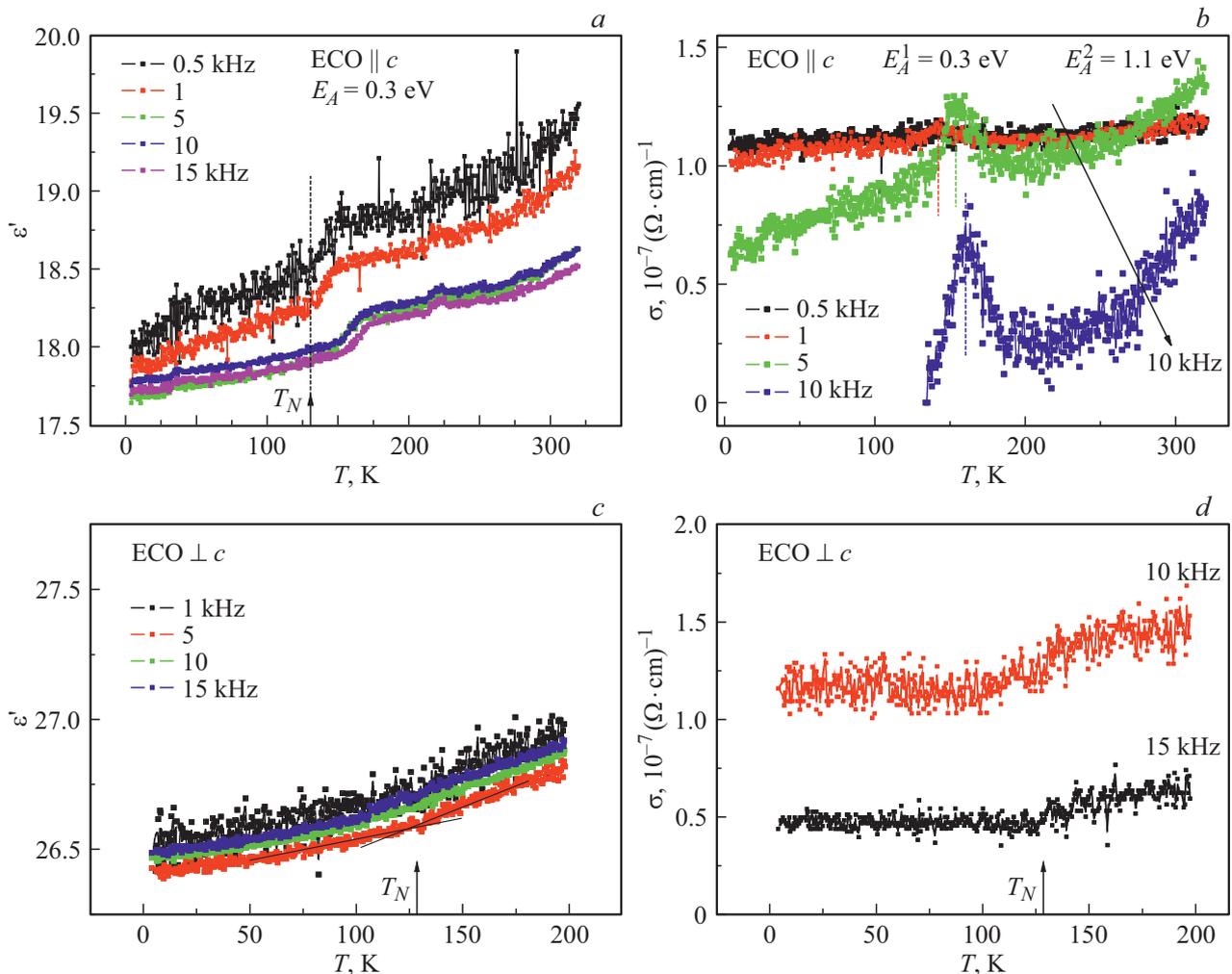


Рис. 3. Температурные зависимости для ряда частот следующих величин в ECo: диэлектрической проницаемости ϵ' вдоль оси c (a), проводимости σ вдоль оси c (b), ϵ' вдоль направления $[110]$ (c), σ — вдоль направления $[110]$ (d).

$E_A = 1.1$ eV. Таким образом, в направлении оси c в ECo проявляют себя два типа локальных полярных областей с различными активационными барьерами на их границах. Из того факта, что локальная проводимость областей с малыми барьерами при температурах $kT \leq 0.3$ eV не влияет на сквозную проводимость матрицы кристалла (рис. 3, b) следует, что эти области не являются независимыми в матрице кристалла ECo, а формируются внутри областей с барьерами 1.1 eV. Близость температур аномалий ϵ' и σ к T_N в ECo вдоль оси c указывает на влияние магнитного упорядочения на локальные области с барьерами $E_A = 0.3$ eV.

Сравнение диэлектрических свойств вдоль оси c YCrO_3 [11] и ECo показывает, что и в YCrO_3 также существовали два типа локальных полярных областей, но они были пространственно разделены в матрице кристалла. Это существующие от самых низких температур и до $T < 175$ K локальные области фазового расслоения магнитной природы с активационным барьером 0.2 eV, в которых высокочастотная локальная

проводимость превышала сквозную проводимость от самых низких температур. Эти области формировались вблизи примесных ионов Pb^{4+} , которые в определенных узлах кристалла замещали ионы Y^{3+} . Образование таких областей магнитной природы обеспечивалось наличием в них пар ионов хрома различной валентности (Cr^{3+} и Cr^{2+}) и перезаряжающих их электронов [11]. Одновременно и независимо вблизи других узлов решетки, содержащих примесные ионы Pb^{2+} , формировались локальные полярные области структурной природы с барьерами $E_A = 0.49$ eV, локальная проводимость которых проявляла себя при $T > 225$ K [11].

Указанное выше влияние магнитного упорядочения в ECo на полярные структурные области вдоль оси c указывает, что локальные области с $E_A = 0.3$ eV в ECo скорее всего являются областями фазового расслоения магнитной природы, содержащие ионы различной валентности $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$. Но в ECo нет примесных ионов Pb^{4+} , которые в YCrO_3 приводили к появлению пар ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$ благодаря реак-

ции $\text{Y}^{3+} = \text{Pb}^{4+} + e$, $\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$. Как отмечалось выше, монокристаллы ЕСО были выращены методом спонтанной кристаллизации в растворе–расплаве с использованием растворителя Bi_2O_3 . При формировании монокристаллов ЕСО ионы Bi^{3+} с некоторой вероятностью могут замещать ионы Er^{3+} . Их ионные радиусы в окружении с координационным числом 8 составляют 1.24 и 1.00 Å соответственно [18]. Флюоресцентный рентгеновский анализ показал, что содержание ионов Bi^{3+} в ЕСО не превышает 1.5%. Ионы Bi^{3+} , как и ионы Pb^{2+} , содержат уединенные пары $6s^2$ -электронов. Как известно, наличие $6s^2$ -электронов приводит к нецентросимметричному искажению окружения этих ионов [19]. В результате в ЕСО примесные ионы Bi^{3+} вызывают нарушение компенсации поляризаций в сильно-коррелированной антисегнетоэлектрической матрице и формирование локальных полярных областей структурного происхождения. Локальные области с $E_A \approx 1.1 \text{ eV}$ мы относим к таким областям.

Обсудим возможность появления ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} внутри областей структурной природы в ЕСО вдоль оси c . По всей вероятности, эти ионы возникают благодаря туннелированию электронов сквозной проводимости матрицы ЕСО через барьеры структурных полярных областей. Эти электроны приводят к появлению ионов Cr^{2+} ($\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$), и в конечном счете, областей фазового расслоения с барьерами 0.3 eV. Появление соседних пар ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} с конечной вероятностью туннелирования e_g электронов между этими ионами (двойной обмен [20]) стимулирует энергетически выгодный процесс образования динамически равновесных 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 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) [21,22] и в RMn_2O_5 [13–15]. 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. Для двойного обмена необходимо наличие ферромагнитных моментов F_z спинов пар ионов $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$, что реализуется в ЕСО вдоль оси c при $T \leq T_N$. Так как области фазового расслоения формируются при балансе сильных взаимодействий (двойной обмен, взаимодействие Яна–Теллера и кулоновское отталкивание), они продолжают существовать и в парамагнитном состоянии. Но при температурах $kT \geq E_A = 0.3 \text{ eV}$ усиливается термоактивация электронов из областей фазового расслоения, что приводит к росту их концентрации внутри областей структурной природы. В результате внутри этих областей увеличивается число ян-теллеровских ионов Cr^{2+} в октаэдрах. Деформация этих октаэдров приводит к увеличению диэлектрической проницаемости (рис. 3,а). Увеличение концентрации электронов

в областях структурной природы приводит также к преобладанию локальной проводимости этих областей начиная с температур выше 250 К (рис. 3, б).

В направлении [110] диэлектрическая проницаемость ЕСО несколько выше, но слабее зависит от частоты и температуры (рис. 3,с). На температурных зависимостях ϵ' вблизи T_N наблюдаются незначительные изменения наклонов (рис. 3,с). Проводимость в этом направлении (рис. 3,д) близка по величине той, которая наблюдалась в ЕСО вдоль оси c (рис. 3,б). С ростом частоты проводимость уменьшается, что также свидетельствует о преобладании сквозной проводимости [17]. На температурных зависимостях σ вблизи T_N наблюдаются небольшие скачки (рис. 3,д). Близость аномалий ϵ' и σ в направлении [110] к T_N также указывает на некоторое влияние магнитного упорядочения в ЕСО на свойства локальных полярных областей. Естественно это также связать с туннелированием электронов сквозной проводимости матрицы, через высокие барьеры областей структурной природы, формируя ян-теллеровские ионы Cr^{2+} внутри структурных полярных областей. Концентрация таких электронов возрастает при $T > T_N$, когда термоактивируются e_g электроны, перезаряжающие пары ионов $\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ в областях фазового расслоения вдоль оси c , увеличивая при этом сквозную проводимость. Это приводит к ускоренному росту ϵ' и скачкам σ (рис. 3,с и 3,д) и в направлении [110] при $T > T_N$.

Таким образом, наблюдаемые аномалии диэлектрических свойств ЕСО в обоих направлениях мы связываем с наличием локальных полярных областей структурной природы, формирующихся вблизи примесных ионов Bi^{3+} , которые в процессе выращивания монокристаллов замещают ионы Er^{3+} . Влияние магнитного упорядочения ЕСО вблизи T_N на диэлектрические свойства обусловлено формированием областей фазового расслоения при туннелировании электронов сквозной проводимости матрицы кристалла в локальные области структурной природы.

Отметим, что сравнение диэлектрических свойств ЕСО и YCrO_3 [11] показывает, что в направлениях [110] эти свойства подобны. Они обусловлены локальными полярными областями структурной природы, которые формируются вблизи сильно поляризующих примесей Bi^{3+} в ЕСО и Pb^{2+} в YCrO_3 . В этом направлении для ЕСО и YCrO_3 характерны сравнительно малые диэлектрические проницаемости и проводимости, слабо зависящие от температуры и частоты. Это обусловлено существованием жесткого антисегнетоэлектрического упорядочения в обоих кристаллах. Диэлектрические свойства ЕСО вдоль оси c практически подобны таким свойствам в направлении [110]. В то время как, диэлектрические свойства в YCrO_3 вдоль оси c существенно иные. В YCrO_3 наблюдаются значительно большие, сильно зависящие от температуры и частоты диэлектрические проницаемости и проводимости вдоль оси c [11]. Такое различие

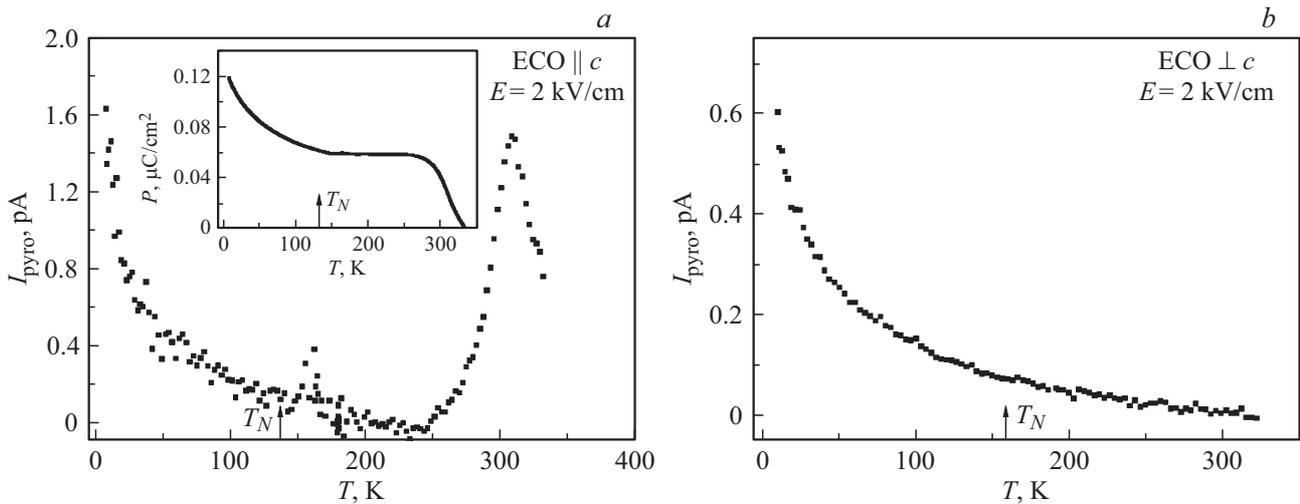


Рис. 4. Температурная зависимость электрической поляризации и пиротока (на вставке) для ЕСО вдоль оси c (а) и пиротока вдоль направления $[110]$ (б).

мы относим к роли ионов Er^{3+} в ЕСО, которые жестко фиксированы вдоль оси c сильным спин-орбитальным взаимодействием. Жесткость диэлектрических свойств ЕСО в направлении оси c обусловлена ионами Er^{3+} , а в плоскости, перпендикулярной оси c , антисегнетоэлектрическим упорядочением. В YCrO_3 имеется только антисегнетоэлектрическое упорядочение в плоскости (001) .

3.2. Электрическая поляризация ЕСО, измеренная методом пиротока

На рис. 4,а представлена температурная зависимость термостимулированного пиротока для ЕСО вдоль оси c после остывания образца в приложенном поле $E = 2 \text{ kV/cm}$. На вставке к рисунку приведена температурная зависимость поляризации ЕСО вдоль оси c . Основной максимум пиротока наблюдается при $T = 310 \text{ K}$, значительно превышающей T_N . Небольшой добавочный максимум наблюдается при температурах $160\text{--}170 \text{ K}$, вблизи которых наблюдались аномалии ϵ' и σ (рис. 3,а и 3,б). В низкотемпературной области, при приближении к предельно низкой температуре в нашем эксперименте $T \approx 8 \text{ K}$, наблюдается резкий рост пиротока, который скорее всего связан с появлением максимума пиротока при температуре магнитного упорядочения ионов Er^{3+} ($T_{N1} = 5 \text{ K}$) вдоль оси c . При этом возникает сегнетоэлектрическое упорядочение, индуцированное магнитным упорядочением редкоземельных ионов в ортоферритах и ортохромитах, теоретически рассмотренное в [23]. При $T > 8 \text{ K}$ виден затянутый по температуре хвост пиротока (и соответственно поляризации) вплоть до небольшого максимума пиротока вблизи $160\text{--}170 \text{ K}$. Этот максимум мы приписываем выполнению условия $kT \approx E_A = 0.3 \text{ eV}$ для областей фазового расслоения магнитной природы. Поляризация, обусловленная преимущественно полярными областями структурной при-

роды $\sim 0.06 \mu\text{C/cm}^2$ проявляет себя при температурах выше 170 K до температуры $T_{\text{fr}} \sim 350\text{--}360 \text{ K}$ (экстраполированное значение высокотемпературного склона максимума пиротока при $T = 310 \text{ K}$ к $I_{\text{pyro}} = 0$ (рис. 4,а)).

В направлении $[110]$ низкотемпературное поведение пиротока подобно оси c , а высокотемпературных максимумов вплоть до 330 K не наблюдается (рис. 4,б), что не позволяет определить значение поляризации в этом направлении в методе измерения пиротока.

3.3. Электрическая поляризация ЕСО, измеренная PUND методом петель гистерезиса

На рис. 5,а для ряда температур представлены петли гистерезиса электрической поляризации для ЕСО вдоль оси c . Видно, что для этих петель максимальная поляризация $P_c^{\text{max}} = 0.034 \mu\text{C/cm}^2$ совпадает с остаточной поляризацией P_c^{rem} (петли являются насыщенными). Температурные зависимости поляризаций P_c^{rem} представлены на рис. 5,б. При температурах выше T_N начинается незначительное нарастание поляризации, согласующееся с нарастанием диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 3,а). Это можно связать с рассмотренным выше нарастанием концентрации ян-теллеровских ионов Cr^{2+} в локальных областях структурной природы при увеличении вероятности туннелирования термоактивированных электронов через барьер на границах областей структурной природы. Деформация октаэдров с ионами Cr^{2+} увеличивает поляризацию внутри полярных локальных областей. При $T \approx 200 \text{ K}$ величина P_c^{rem} , измеренная PUND методом петель гистерезиса, составляет $0.036 \mu\text{C/cm}^2$ (рис. 5,а). В то время как при той же температуре величина поляризации, измеренной методом пиротока, равна $0.06 \mu\text{C/cm}^2$ (рис. 4,а). Как отмечалось выше, при измерении поляризации методом

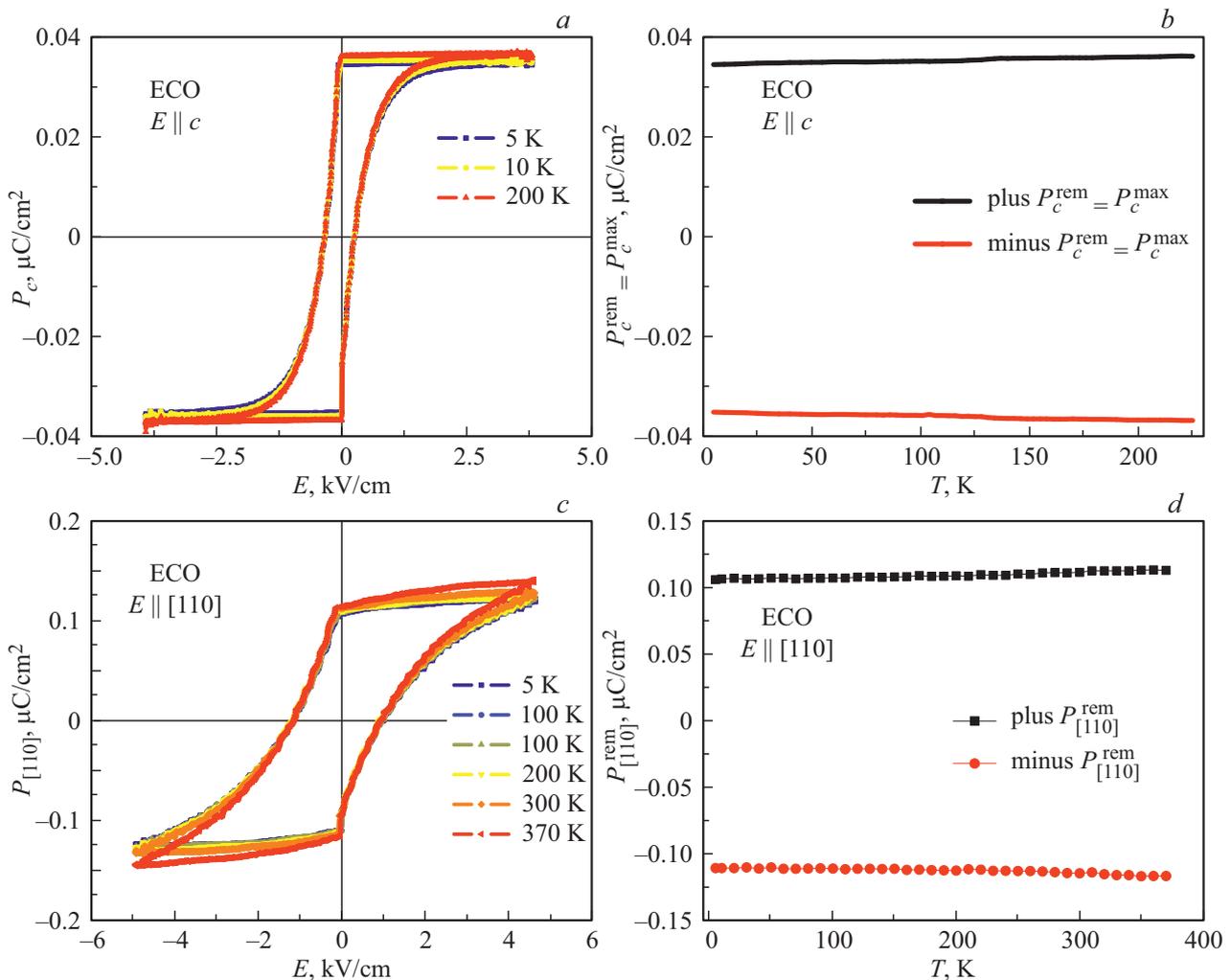


Рис. 5. Петли электрической поляризации ECO для характерных фиксированных температур (a) и температурная зависимость остаточной поляризации (b) вдоль оси c . Аналогичные зависимости для направлений $[110]$ приведены на рисунках (c) и (d) соответственно.

пиротока, последняя усилена проводимостью, вклад которой в поляризацию вычитается при измерении петель гистерезиса PUND-методом [13–15].

В работе [15] показано, что при измерении поляризации локальных полярных областей в замороженном суперпараэлектрическом состоянии величины температур T_{fr} , до которых существуют такое состояние, при измерениях методами пиротока и петель гистерезиса совпадают и соответствуют условию $kT_{fr} \approx E_A$ на границах локальных полярных областей. Как указано выше, при описании измерений поляризации ECO методом пиротока вдоль оси c температура $T_{fr} \sim 350\text{--}360$ К.

Измерения поляризации PUND-методом при ориентации поля $E \parallel [110]$ проводилось в интервале температур 5–370 К. Во всем этом интервале температур наблюдалась в 3 раза большая поляризация по сравнению с осью c (сравни рис. 5, a, и рис. 5, c). Поляризация $P_{[110]}^{rem}$ слабо нарастает от значения $0.104 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при $T < T_N$ до $0.115 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при $T = 370$ К (рис. 5, d). Мы полагаем,

что локальные полярные области структурной природы, сформированные вблизи примесных ионов V^{3+} , сильнее нарушают компенсацию поляризаций подрешеток антисегнетоэлектрического упорядочения в направлении $[110]$ по сравнению с осью c . Плавный рост остаточной поляризации при $T > T_N$ в этом направлении также обусловлен теми же процессами, что и вдоль оси c . Температура T_{fr} для локальных полярных областей структурной природы в направлении $[110]$ превышает 370 К.

4. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия ECO

Для подтверждения наличия локальных полярных областей в матрице монокристаллов ECO были изучены карты распределения контуров равной интенсивности вокруг узлов обратной решетки (reciprocal space map) [24] для брэгговских рефлексов (004) и (220)

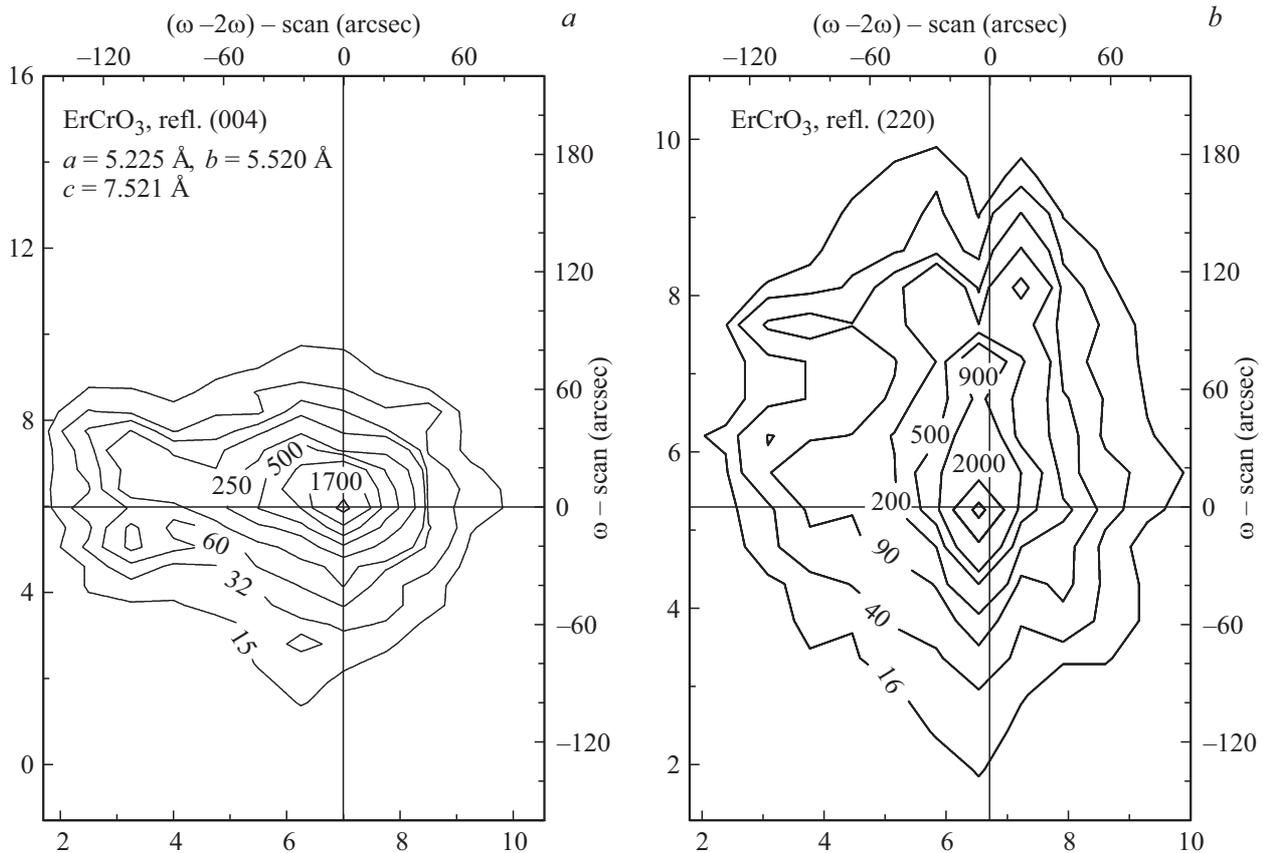


Рис. 6. Карты распределения контуров равной интенсивности вокруг узлов обратной решетки (reciprocal space map) для брэгговских рефлексов (004) (a) и (220) (b).

(рис. 6, a и 6, b соответственно). Применялась трехкристалльная схема высокоразрешающей дифракции с использованием кристаллов Ge в качестве монохроматора и анализатора в рефлексе (004) для $\text{CuK}\alpha 1$. Карты снимались от естественных взаимно перпендикулярных граней образца в направлениях [001] и [110] при комнатной температуре. Сравнение полученных контуров для рефлексов (004) и (220) обнаруживает различия между ними. В то время как в направлении $(\omega - 2\omega)$ сканирования для обоих рефлексов наблюдается примерно одинаковая ширина области распределения интенсивности, в направлении ω сканирования отмечается большее уширение области для рефлекса (220) по сравнению с (004). Если учесть, что уширение $(\omega - 2\omega)$ определяется размытием значения межплоскостного расстояния d , а ω уширение обусловлено мозаичностью (разориентацией фрагментов структуры) [24], то можно заключить, что мы имеем фрагментарную структуру, где разориентация в направлениях, перпендикулярных оси c доминирует по сравнению с направлением вдоль оси c . При этом вклад уширения, обусловленного изменением параметра решетки, в обоих направлениях одинаков.

Приведенный выше анализ диэлектрических свойств и электрической поляризации реальных кристаллов ЕСО показал, что в матрице кристалла имеются локальные

полярные области, формирующиеся вблизи примесных ионов V^{3+} . Внутри этих областей появляются добавочные искажения структуры по сравнению с матрицей кристалла. Мы считаем, что такие локальные области ответственны за наблюдаемую в ЕСО фрагментацию структурных образований в картах распределения контуров равной интенсивности вокруг узлов обратной решетки (рис. 6, a, b). Отметим, что наблюдаемая анизотропия величин электрической поляризации ЕСО (рис. 5, a–d) соответствует анизотропии наблюдаемых разориентаций в таких картах.

5. Заключение

Таким образом, в монокристаллах ЕСО однородного сегнетоэлектрического упорядочения в интервале температур 5–370 К, ни в одном из направлений кристалла не было обнаружено. Но наблюдалась электрическая поляризация, индуцируемая локальными полярными областями, которые формировались вблизи примесных ионов V^{3+} , замещающих ионы Er^{3+} в процессе роста монокристаллов. Эти локальные полярные области структурной природы формируют суперпараэлектрическое состояние. При достаточно низких температурах, когда kT меньше активационных барьеров на границах

этих областей ($E_A \approx 1.1 \text{ eV}$), внутри них существует электрическая поляризация (локальное сегнетоэлектрическое упорядочение). При $kT_{\text{fr}} \leq E_A$ эти области формируют замороженное суперпараэлектрическое состояние, при котором поляризации областей спонтанно не реполяризуются. В таком состоянии, теоретически рассмотренном в [12], должны наблюдаться петли гистерезиса с остаточной поляризацией, что и наблюдалось в наших экспериментах. Полярность локальных областей обусловлена нарушением компенсации антисегнетоэлектрического состояния за счет структурных искажений внутри областей. При температурах $kT_{\text{fr}} \geq E_A$ возникает спонтанная реполяризация областей, характерная для обычного суперпараэлектрического состояния, при котором остаточная поляризация в петлях гистерезиса исчезает. Приведенный выше анализ экспериментальных результатов показывает, что условия, необходимые для существования замороженного суперпараэлектрического состояния при $kT_{\text{fr}} \leq E_A$ выполняются в монокристаллах ЕСО для наблюдаемых нами локальных полярных областей структурной природы. Значения температур T_{fr} зависят от направления осей кристалла и значительно превышают T_N магнитного упорядочения. Обнаружено слабое влияние локальных областей фазового расслоения магнитной природы на поляризацию локальных областей до температур на 30–40 К превышающих T_N . Такое влияние в кристалле ЕСО с магнитным Er^{3+} ионом оказалось значительно слабее по сравнению с YCrO_3 [11].

Список литературы

- [1] B. Rajeswaran, D.I. Khomskii, A.K. Zvezdin, C.N.R. Rao, A. Sundaresam. PRB **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. PRB **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. Зvezdin, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. Ориентационные фазовые переходы в редкоземельных магнитных материалах. Наука, М. (1985). 317 с.
- [11] В.А. Санина, Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц, М.П. Щеглов. ФТТ **60**, 2483 (2018).
- [12] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska. Phys. Rev. B **78**, 134107 (2008).
- [13] В.Кх. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov. Письма в ЖЭТФ **103**, 274 (2016).
- [14] В.Кх. 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] 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).
- [17] A.R. Long. Adv. Phys. **31**, 587 (1982).
- [18] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [19] N.A. Hill, K.M. Rabe. PRB **59**, 8759 (1999).
- [20] P.G. de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [21] Л.П. Горьков. УФН **168**, 655 (1998).
- [22] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 533 (2001).
- [23] А.К. Зvezdin, А.А. Мухин. Письма в ЖЭТФ **88**, 581 (2008).
- [24] Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. Высокорастворяющая рентгеновская дифрактометрия и топография. Наука, С. Петербург. (2002); [D. Keith Bowen, Brian K. Tanner. High resolution X-ray diffractometry and topography. Taylor & Francis Group, London. (1998)].

Редактор Т.Н. Василевская