

Фазовое расслоение с зарядовой самоорганизацией в манганитах-мультиферроиках $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$, $Gd_{0.75}Ce_{0.25}Mn_2O_5$ и $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$

© В.А. Санина, Е.И. Головенциц, В.Г. Залесский

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

E-mail: sanina@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 сентября 2007 г.)

Выращены и исследованы новые легированные манганиты-мультиферроики $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$, $Gd_{0.75}Ce_{0.25}Mn_2O_5$ и $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$, являющиеся полупроводниками. Исходные диэлектрические мультиферроики $TbMnO_3$ и RMn_2O_5 ($R = Cd$ и Eu) имеют близкие температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений 30–40 К. Исследованные кристаллы являются мультиферроиками, в которых при комнатной температуре сосуществуют состояния с гигантской диэлектрической проницаемостью и ферромагнетизмом. Анализ диэлектрических свойств приводит к заключению о возникновении в изученных кристаллах при температурах $T \geq 180$ К фазового расслоения с динамическим периодическим распределением квази-2D-слоев из ионов марганца разной валентности, что обуславливает зарядовое сегнетоэлектричество. При низких температурах ($T < 100$ К) имеется малый фазовый объем в кристаллах, занятый *as grown* квази-2D-слоями с легирующими примесями и носителями заряда. Основной объем кристалла занят диэлектрической фазой без носителей заряда. При термической активации режима прыжковой проводимости в результате самоорганизации носителей заряда в матрице кристалла с сегнетоэлектрическими фрустрациями при $T \approx 180$ К происходит фазовый переход в состояние зарядового сегнетоэлектричества.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-02-16328 и 08-02-00077, а также Программой 03 Президиума РАН.

PACS: 75.47.Lx, 76.50.+g, 77.80.-e

1. Введение

Манганиты со структурой перовскита $RMnO_3$ ($R = Tb, Gd$ и Eu) и орторомбические кристаллы RMn_2O_5 (R — редкоземельные ионы, Y и Bi) с пр. гр. $Pbmn$ и $Pbam$ при комнатной температуре соответственно при низкой температуре обладают подобными свойствами. Обе эти группы кристаллов являются мультиферроиками, в которых при температурах $T < 30$ –40 К реализуется дальний магнитный и сегнетоэлектрический порядок [1–13]. Близость температур магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений обуславливает наличие сильной связи между магнитными и сегнетоэлектрическими состояниями. При этом внешние магнитное и электрическое поля влияют как на поляризацию, так и на магнитное состояние кристаллов. Ясно, что подобные системы перспективны для практических применений. Однако желательно иметь материалы, в которых связанные состояния реализовались бы при комнатной температуре.

Ранее нами были выращены и исследованы монокристаллы $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$, которые обладали связанными магнитными и полярными состояниями в широком диапазоне температур (от 180 К до температур выше комнатной). В них были обнаружены гигантская величина диэлектрической проницаемости ($\epsilon' \sim 10^4$ – 10^5) и ферромагнитная ориентация спинов ионов марганца.

При этом свойства кристаллов зависели от магнитного поля и напряжения смещения [14,15]. Следует заметить, что если при низкой температуре ($T \leq 40$ К) в исходных кристаллах $TbMnO_3$ несобственное слабое сегнетоэлектричество индуцируется несоразмерной антиферромагнитной структурой [1], то природа наблюдаемых высокотемпературных состояний в $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ иная. Несмотря на изовалентное замещение ионов Tb^{3+} ионами Bi^{3+} , в $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ при росте кристаллов возникали носители заряда и ионы марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} , т.е. эти соединения оказались полупроводниками. В $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ возникало фазовое расслоение, обычно характерное для манганитов-перовскитов $La_{(1-x)}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Ba$ или Sr) с колоссальным магнитосопротивлением [16,17]. Однако характер фазового расслоения в $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ иной, а именно самоорганизация носителей заряда в неоднородном внутреннем электрическом поле кристалла, приводящая к периодическому расположению слоев с ионами марганца разной валентности и состоянию с гигантской поляризуемостью [14,15]. При этом обмен носителями между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} (двойной обмен [16,17]) обуславливает появление ферромагнетизма.

Отметим, что в диэлектрических кристаллах взаимодействия, ответственные за возникновение сегнетоэлектрического состояния, обычно значительно превышают взаимодействия, ответственные за магнитное упорядо-

чение. Поэтому в твердых растворах диэлектрических кристаллов — сегнетоэлектрика и ферромагнетика — трудно ожидать возникновения мультиферроиков с близкими и достаточно высокими температурами магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. В твердых растворах-полупроводниках, в которых носители заряда участвуют в формировании как магнитного, так и сегнетоэлектрического упорядочения, как показали исследования кристаллов $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ [14,15], можно надеяться реализовать такую ситуацию.

В настоящей работе приводятся результаты исследования вновь выращенных монокристаллов $R_{(1-x)}Ce_xMn_2O_5$ (для $R = Gd$ $x = 0.25$, для $R = Ce$ $x = 0.2$) с электронным легированием, которые являются полупроводниками. Отметим, что ранее диэлектрические и магнитные свойства керамических образцов $Bi_{0.9}Ce_{0.1}Mn_2O_5$ исследовались в [18]. Приводятся также результаты дальнейшего изучения кристаллов $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$. В работе [19] для кристаллов $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ приведены результаты исследования магнитных свойств, магнитосопротивления и изучено влияние магнитного поля на диэлектрические и магнитные свойства.

Сравнительный анализ ситуации в $R_{(1-x)}Ce_xMn_2O_5$ ($R = Eu$ и Gd) и в $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ показал, что свойства этих кристаллов подобны при всех температурах и демонстрируют наличие в области высоких температур управляемого магнитным полем состояния с высокими значениями диэлектрической проницаемости. Несмотря на существенно разный способ легирования (изовалентное замещение ионов Tb^{3+} ионами Bi^{3+} в кристаллах $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ и электронное легирование ионами Ce^{4+} кристаллов $R_{(1-x)}Ce_xMn_2O_5$ ($R = Eu$ и Gd)), возникают подобные зарядовые состояния в этих кристаллах, что и приводит к подобию их свойств. Мы полагаем, что в процессе роста кристаллов формируются квази-2D-тонкие слои, содержащие легирующие ионы, ионы марганца различной валентности (Mn^{3+} и Mn^{4+}) и носители заряда (электроны). При низких температурах электроны и ионы $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ сосредоточены в этих слоях. При этом основной объем кристаллов не содержит носителей заряда и является диэлектрическим. Слои с носителями заряда занимают сравнительно малый фазовый объем. С ростом температуры при возникновении термически активированных прыжков носителей заряда из исходных (*as grown*) слоев происходит перераспределение электронов и связанное с этим перераспределение ионов марганца $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ в основном объеме кристалла. Полученный нами набор экспериментальных данных удастся понять, если предположить, что при этом перераспределении формируется новое динамическое состояние кристаллов с периодическим чередованием слоев, содержащих ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} , и слоев с исходными ионами кристалла определенной валентности. На границах слоев возникают искажения в решетке. Периодическое пространственное

распределение зарядов в решетке обуславливает появление зарядового сегнетоэлектричества, которое приводит к состоянию с диэлектрическими проницаемостями $\epsilon' \sim 10^4-10^5$. Кроме того, двойной обмен [16,17] между ионами $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ приводит к ферромагнитной ориентации спинов этих ионов [19].

Магнитное поле оказывало сильное влияние на свойства изученных кристаллов при всех температурах и индуцировало в них ряд фазовых переходов [19]. Теоретически возможность электронного (зарядового) сегнетоэлектричества рассмотрена в работе [20]. Недавно один из возможных вариантов реализации зарядового сегнетоэлектричества за счет упорядочения ионов железа разной валентности был обнаружен в зарядово-фрустрированном кристалле $LuFe_2O_4$ [21].

2. Объекты исследования и характер легирования

Монокристаллы $R_{(1-x)}Ce_xMn_2O_5$ выращивались методом спонтанной кристаллизации по той же технологии, что и исходные кристаллы RMn_2O_5 [22]. С целью получить максимальную степень легирования в шихту были заложены окислы R_2O_3 и CeO_2 в соотношении их молекулярных весов, равном 1:1. Оказалось, что максимальная концентрация легирующих примесей достигала 20–25 at.% ($x = 0.25$ для $R = Gd$, $x = 0.2$ для $R = Eu$). Симметрия кристаллов была установлена рентгеноструктурным фазовым анализом, а состав — флуоресцентным рентгеновским методом. Как оказалось, симметрия легированных кристаллов при комнатной температуре, как и исходных кристаллов RMn_2O_5 , соответствовала пр. гр. *Pbmn*. Объем элементарной ячейки при легировании изменялся незначительно. Для кристаллов $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ параметры элементарной ячейки составили $a = 7.44 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 8.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 5.71 \pm 0.01 \text{ \AA}$, в то время как исходные кристаллы $EuMn_2O_5$ имели следующие параметры ячейки: $a = 7.38 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 8.57 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 5.69 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Таким образом, наиболее существенно при легировании изменялись параметры a и b . В кристаллах RMn_2O_5 ионы расположены в слоях, перпендикулярных оси c кристалла [12,18]. Ионы R^{3+} находятся в слоях $z = 0$ и имеют окружение (RO_8). Ионы Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) расположены в слоях с координатами $z = 0.262c$ и имеют октаэдрическое окружение (MnO_6). Октаэдры вытянуты вдоль оси c в виде цепочек с общими апикальными ионами кислорода. Ян-теллеровские ионы Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) расположены в пирамидах из пяти ионов кислорода (MnO_5) в локальной нецентральной позиции и находятся в слоях с координатами $z = 0.5c$.

Ионы церия могут иметь валентность Ce^{3+} и Ce^{4+} . В церийсодержащих соединениях обычно реализуется переменная валентность $Ce^{3.75+}$. Радиус иона Ce^{4+} меньше, чем у Ce^{3+} (1.11 и 1.28 \AA соответственно при координационном числе $Z = 8$ [23]). Ионные радиусы

тех редкоземельных ионов (Eu^{3+} и Gd^{3+}), в позиции которых эти ионы входят, составляют 1.21 и 1.19 Å соответственно [23]. Учитывая меньший размер ионов Ce^{4+} и данные работы [18], мы полагаем, что в изучаемых нами кристаллах в основном легирующими являются ионы Ce^{4+} . В результате такого легирования возникает свободный электрон ($R^{3+} = \text{Ce}^{4+} + e$), который, как обычно в манганитах, распространяется в подсистеме ионов марганца. Ближайшими к слоям с ионами R^{3+} и Ce^{4+} ($z = 0$) являются слои с ионами Mn^{4+} ($z \approx 0.25c$). Появление свободного электрона в этом слое приводит к перезарядке ионов $\text{Mn}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$.

Монокристаллы $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$ с малым изовалентным замещением ионов Tb^{3+} ионами Bi^{3+} также выращивались методом спонтанной кристаллизации, описанным в [22]. При комнатной температуре они имеют симметрию ромбического перовскита с пр. гр. $Pnma$ (62) и параметрами ячейки $a = 5.321 \text{ \AA}$, $b = 5.858 \text{ \AA}$, $c = 7.429 \text{ \AA}$. Как отмечалось во Введении, подобие свойств этих кристаллов свойствам церийсодержащих кристаллов приводит к заключению об общей природе состояния, возникающего в результате легирования в этих двух классах кристаллов.

Как известно, в структуре перовскита ABO_3 ионы A и B представляют собой две кубические решетки, вставленные друг в друга и объемно центрирующие друг друга. При этом также возникает послыоное чередующееся расположение ионов A (Tb^{3+}) и B (Mn^{3+}) вдоль основных осей решетки. В частности, ионы B (Mn^{3+}) располагаются в слоях $z = 0$ и $(1/2)c$, а ионы A (Tb^{3+}) — в слоях $z = (1/4)c$ и $(3/4)c$. Этот элемент ячейки является общим для перовскитов и кристаллов RMn_2O_5 . Отличие заключается в том, что в RMn_2O_5 в ближайших к легирующим ионам слоях находятся ионы Mn^{4+} , а в RMnO_3 — ионы Mn^{3+} , но те и другие имеют октаэдрическое окружение. Легирование RMn_2O_5 ионами Ce^{4+} является электронным и приводит к перезарядке ионов марганца $\text{Mn}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ в слоях ($x = (1/4)c$).

В $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$ легирующие ионы Bi^{3+} по размеру значительно превышают исходные ионы Tb^{3+} (соответственно 1.31 и 1.18 Å при координационном числе $Z = 12$ [23]), что приводит к локальным искажениям решетки. При таком легировании в ближайших соседних слоях выгодно образование ионов Mn^{4+} , имеющих меньший размер, чем ионы Mn^{3+} (соответственно 0.67 и 0.72 Å при координационном числе $Z = 6$ [23]). В результате в этих слоях возникают ионы марганца переменной валентности и образуются избыточные e_g -электроны ($\text{Mn}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$). При этом каждый ион Bi^{3+} в решетке перовскита имеет восемь ближайших соседей ионов Mn^{3+} . В итоге концентрация образующихся ионов Mn^{4+} и соответственно избыточных электронов может значительно превышать 5%.

Таким образом, при легировании кристалла TbMnO_3 ионами Bi^{3+} , изовалентными ионами Tb^{3+} , получаем систему, подобную кристаллам RMn_2O_5 с электрон-

ным легированием ионами Ce^{4+} . При росте кристаллов легирующие примеси располагаются в слоях ($z = 0$), перпендикулярных оси c кристаллов, а в ближайших от них слоях, удаленных на $(1/4)c$, образуются ионы марганца переменной валентности и носители заряда (электроны).

3. Диэлектрические свойства

Измерения емкости и удельного сопротивления производились в диапазоне частот 12 Hz–100 kHz и интервале температур 5–500 K с помощью измерителя импеданса Good Will LCR-819. Измерялись конденсаторы в виде тонких пластинок, приготовленных из монокристаллов. Контакты создавались напылением золота. Естественная огранка кристаллов $R_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ в виде пластинок толщиной от 0.1 до 1.5–2.0 mm с развитой плоскостью ab ($3 \times 4 \text{ mm}$) определяла геометрию конденсатора. Контакты наносились на плоскость ab ; переменное электрическое поле, а также постоянное магнитное поле были параллельны оси c кристаллов. Кристаллы $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$ представляли собой удлиненные пирамиды размером $2 \times 3\text{--}4 \times 1\text{--}2 \text{ mm}$ с ориентацией оси b вдоль самого большого размера кристалла и с развитой плоскостью (101). Контакты также наносились на эту плоскость. В этом случае переменное электрическое поле и постоянное магнитное поле прикладывались вдоль направлений [101].

Были измерены образцы с примерно одинаковой площадью, но разной толщины. Совпадение величин удельного сопротивления для конденсаторов разной толщины свидетельствовало о том, что полученные данные характеризуют объемные свойства. Удельное сопротивление на постоянном токе ρ_{dc} измерялось четырехконтактным методом, а сопротивление на переменном токе ρ_{ac} — емкостным методом. При этом ρ_{dc} практически не отличалось от ρ_{ac} при низких частотах (от 12 до 500 Hz).

На рис. 1–3 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления кристаллов $\text{Gd}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$. Видно, что эти зависимости подобны для всех изучаемых кристаллов. Рассмотрим их основные характерные черты.

При низких температурах $5 < T < 100 \text{ K}$ диэлектрическая проницаемость ϵ' мала, не зависит от температуры, но обладает частотной дисперсией на частотах выше 10 kHz (для $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$ см. вставку к рис. 3). Удельное сопротивление при этом также имеет частотную дисперсию в этом же диапазоне частот — оно уменьшается с ростом частоты. На низких частотах удельное сопротивление, а также ρ_{dc} имеют величину $10^7\text{--}10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. С ростом частоты сопротивление падает до величин $10^4\text{--}10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ и не зависит от температуры в интервале $5 < T < 100 \text{ K}$ (см. вставку к рис. 3).

В промежуточной области температур $100 < T < 200 \text{ K}$ на низких частотах (меньше 20 kHz) происходит доволь-

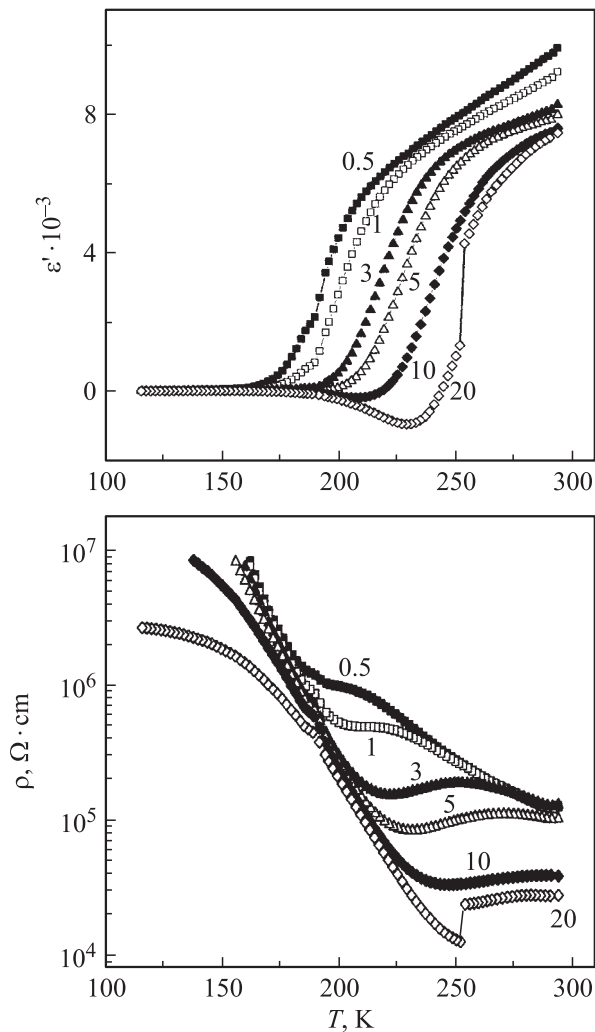


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и удельного сопротивления ρ кристалла $\text{Gd}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_5$ для ряда фиксированных частот (kHz), указанных около кривых.

но резкий рост ϵ' , начиная с некоторых температур, зависящих от частоты. Во всех изученных кристаллах при температуре $T \approx 180$ К наблюдается аномалия ϵ' на фоне роста диэлектрической проницаемости. На частотах выше 20 kHz в области температур 100–200 К диэлектрическая проницаемость практически сохраняет то малое значение, которое наблюдалось при температуре $T < 100$ К. Более того, происходит дальнейшее понижение величины ϵ' . Удельное сопротивление на низких частотах продолжает падать, а на высоких частотах его падение начинается при $T > 100$ К. При $T \approx 180$ К во всех кристаллах наблюдается слабая аномалия сопротивления, не зависящая от частоты.

При температурах выше 200 К на частотах ниже 10 kHz продолжается рост величин ϵ' до значений 10^3 – 10^5 . На частотах выше 10 kHz наблюдается аномальное поведение ϵ' . До температуры $T \approx 180$ К сохраняется постоянное низкотемпературное значение.

Далее с ростом температуры начинается падение ϵ' , и при некоторых температурах, зависящих от частоты, величина диэлектрической проницаемости скачком нарастает до значений, характерных для этих температур на более низких частотах. Скачки ϵ' сопровождаются скачкообразным же ростом сопротивления. Отметим, что емкость и сопротивление нарастают скачком одновременно, т.е. состояние при более высоких температурах становится более диэлектрическим. При температурах выше температур скачков ϵ' и ρ_{ac} наблюдается существенное замедление роста ϵ' и падения удельного сопротивления, что свидетельствует о стабилизации состояния при этих температурах.

Когда температуры достигают 320–350 К, наблюдаются добавочные скачки диэлектрической проницаемости и сопротивления. Причем сопротивление при скачке ϵ' падает, и при дальнейшем росте температуры его частотная дисперсия уменьшается и практически исчезает.

Обратимся к анализу этих экспериментальных результатов.

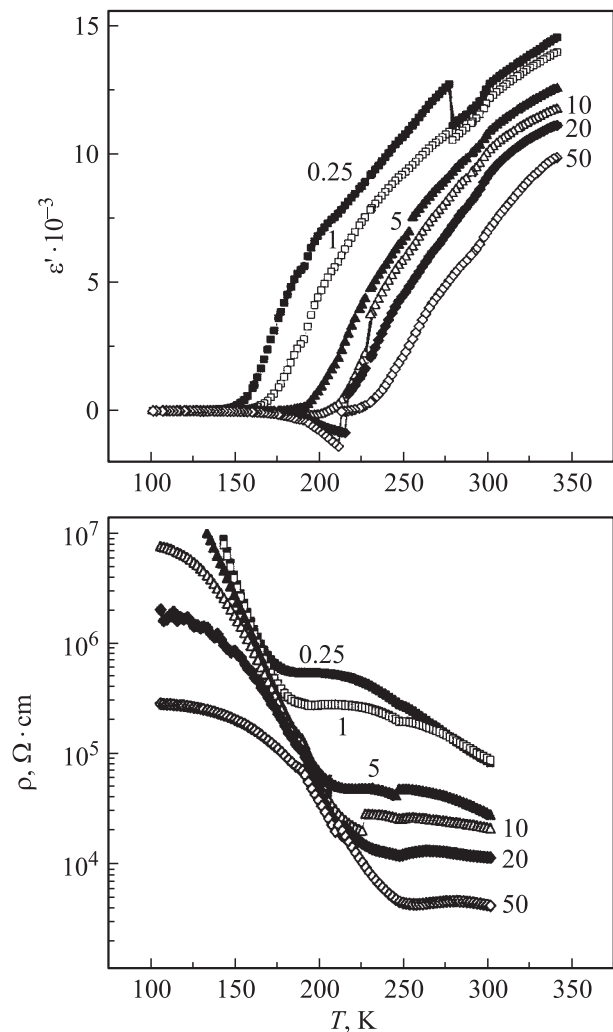


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ' и ρ кристалла $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ для ряда фиксированных частот (kHz), указанных около кривых.

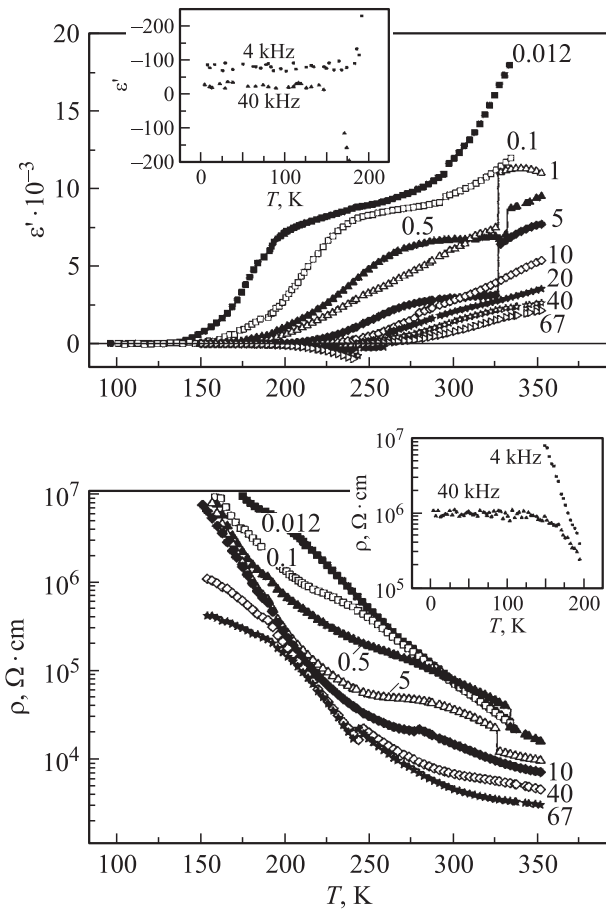


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ' и ρ кристалла $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$ для ряда фиксированных частот (kHz), указанных около кривых. На вставках — то же при низких температурах и в более крупном масштабе для двух характерных частот 4 и 40 kHz.

Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости и сопротивления свойственна неоднородным диэлектрическим системам, в которых имеются корреляции полярных состояний различного масштаба (Random field-состояний и электродипольных стекол) [24]. В таких системах частотная дисперсия действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости описывается законом Дебая. При этом при $\omega \rightarrow 0$ мнимая часть диэлектрической проницаемости $\text{Im } \epsilon \rightarrow 0$. Если в реальных диэлектрических системах имеются границы раздела, то возникает также релаксация Максвелла–Вагнера, обусловленная дрейфом носителей заряда. При такой релаксации $\text{Im } \epsilon \rightarrow \infty$ в предельном случае $\omega \rightarrow 0$ [25]. Это приводит к росту действительной части электрической проницаемости на низких частотах. В нашем случае при температурах $T > 180 \text{ K}$ возникает большая величина ϵ' именно при низких частотах. Однако при этом сопротивление на частотах $\omega \rightarrow 0$ является максимальным. Таким образом, в нашем случае большие величины ϵ' на низких частотах не описываются механизмом Максвелла–Вагнера.

Наблюдаемая нами частотная дисперсия сопротивления на низких частотах характерна для неоднородных систем с локализованными носителями заряда, содержащих области электронных корреляций различного масштаба [26]. При этом удельное сопротивление ρ_{dc} на постоянном токе и ρ_{ac} на низких частотах определяют сквозную проводимость кристалла. Удельное сопротивление ρ_{ac} на более высоких частотах, когда появляется его дисперсия, характеризует локальную проводимость в областях малого масштаба. Такая локальная проводимость обусловлена диэлектрической релаксацией, вызванной переходами между состояниями носителей заряда под барьером в областях электронных корреляций [26]. С ростом частоты ρ_{ac} падает, а при $\omega \rightarrow 0$ нарастает до диэлектрических значений.

3.1. Низкие температуры ($5 < T < 100 \text{ K}$). Наблюдаемая нами картина температурной и частотной зависимостей сопротивления при низких температурах показывает, что во всех изучаемых легированных кристаллах возникающие в процессе роста носители заряда неравномерно распределены в объеме. В крупных диэлектрических областях, дающих отклик на низких частотах, практически не содержится носителей заряда. Носители сосредоточены в областях малого масштаба, дающих отклик на высоких частотах. Высокочастотная дисперсия для величин ρ_{ac} показывает, что имеется распределение величин активационных барьеров на границах областей, в которых локализованы носители заряда. Локализация носителей в малых областях кристаллов объясняет и падение до нуля высокочастотной диэлектрической проницаемости. Носители заряда экранируют локальную поляризацию в областях малого масштаба.

Таким образом, легирование кристаллов не приводит к статистически равномерному распределению носителей заряда в объеме кристалла, вместо этого происходит их концентрация в областях малого масштаба.

При температурах $T < 40 \text{ K}$ в исходных (нелегированных) кристаллах, как отмечалось во Введении, имеется сегнетоэлектрическое упорядочение, индуцированное магнитной структурой, с вектором поляризации, ориентированным вдоль осей b и c для кристаллов RMn_2O_5 и TbMnO_3 соответственно. При легировании кристаллов возникает фрустрация, вызванная легирующими примесями и ионами марганца переменной валентности. Предполагая в [14], что диэлектрические свойства кристалла $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$ могут быть описаны моделью электродипольного стекла или Random field-состояния, мы получили плотности состояний для более крупных диэлектрических областей и мелких областей, содержащих носители заряда. Оказалось, что фазовый объем, занятый крупными областями, значительно превышает фазовый объем мелких областей [14].

В фрустрированном низкотемпературном сегнетоэлектрическом состоянии имеется неоднородное распределение внутренних электрических полей в объеме кристалла. Они максимальны на границах областей с противоположно ориентированной поляризацией, имеющих наи-

большой барьер в решетке. Заряды стремятся локализоваться преимущественно на границах таких полярных областей. Таким образом, наличие фрустрированного сегнетоэлектрического состояния при низких температурах индуцирует процесс самоорганизации носителей заряда (т.е. ионов марганца переменной валентности) в решетке [14].

Учитывая характер легирования кристаллов, рассмотренный в предыдущем разделе, можно допустить, что области малого масштаба, в которых локализованы носители заряда, представляют собой тонкие квази-2D-слои кристалла, перпендикулярные оси c . Эти области содержат слой легирующих примесей, окруженный слоями с носителями заряда (электронами) и ионами марганца переменной валентности ($\text{Mn}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$). На границах таких слоев возникает потенциальный барьер, обусловленный различием ионных радиусов исходного R^{3+} и легирующего иона, а также ян-теллеровской природой ионов Mn^{3+} , приводящей к искажениям их октаэдрического окружения.

Наличие высокочастотной дисперсии для ρ_{ac} показывает, что имеется неравномерное распределение квази-2D-слоев по ширине и величинам барьеров на их границах. Более тонкие слои, дающие отклик на более высоких частотах, содержат больше носителей заряда и большую концентрацию пар ионов марганца $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$. Большая концентрация носителей заряда под барьером приводит к росту локальных диэлектрических потерь и соответственно к уменьшению ρ_{ac} .

Если слой возникает на границе полярных областей с меньшим скачком поляризации и соответственно меньшим барьером в решетке, то в нем содержится меньшее число носителей заряда и пар ионов марганца $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$. При этом локальное искажение решетки меньше и образуется более широкий слой. Он содержит меньше носителей заряда в большем числе слоев ионов марганца. Это приводит к росту ρ_{ac} на более низких частотах.

Удельное сопротивление при низких температурах $\rho_{ac} = \text{const}(T)$ обусловлено механизмом квантово-механического туннелирования носителей заряда между ионами $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ внутри квази-2D-слоев, т.е. механизмом двойного обмена [16,17]. Двойной обмен описывается гамильтонианом

$$H_J = -J \cos(\theta/2) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (1)$$

Здесь θ — угол между направлениями спинов \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 соседних ионов марганца $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$, J — обменная константа ($J \approx 300 \text{ meV}$). Двойной обмен может реализоваться лишь при $\cos(\theta/2) \neq 0$, т.е. при наличии хотя бы незначительной неколлинеарности спинов соседних ионов марганца $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$, приводящей к появлению ферромагнитной компоненты. Двойной обмен способствует установлению ферромагнитной ориентации спинов соседних ионов $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$.

3.2. Промежуточная область температур (100–200 К): процессы релаксации, фазовый

переход при $T \approx 180 \text{ K}$. Как видно на рис. 1–3, и в промежуточной области температур также сохраняется подобие свойств изученных нами легированных кристаллов. При этих температурах продолжается падение сопротивления на низких частотах и начинается его падение на высоких частотах. При этом сопротивление для всех кристаллов экспоненциально зависит от температуры: $\rho = \rho_0 \exp(-E_A^p/kT)$ с активационными барьерами $E_A^p \approx 210, 240$ и 260 meV для кристаллов TbVi, EuCe и GdCe соответственно. Отметим, что величины E_A^p оказались близкими для всех трех кристаллов.

Экспоненциальное падение сопротивления при $T > 100 \text{ K}$ во всех изучаемых кристаллах мы связываем с термической активацией прыжковой проводимости в них. При этом возникает перераспределение носителей заряда в объеме кристаллов. В интервале температур 100–200 К начинается некоторое линейное нарастание диэлектрической проницаемости во всех изучаемых кристаллах. Гигантский рост ϵ' до величин $10^3 - 10^5$ на частотах ниже 10 kHz возникает при более высоких температурах $T > 200 \text{ K}$.

Для выяснения процесса формирования состояния с большими величинами ϵ' при $T > 200 \text{ K}$ и его природы мы более тщательно изучили область промежуточных температур, и, в частности, исследовали процессы релаксации, возникающие при этих температурах. Для всех исследованных кристаллов наблюдаются максимумы диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) при температурах, зависящих от частоты. В качестве примера на рис. 4 приведены максимумы релаксационных потерь для кристалла TbVi. На вставке к рис. 4 видно, что для частотной зависимости температур максимумов $\text{tg } \delta$ выполняется закон Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A^{\text{rel}}/jT_{\text{max}}). \quad (2)$$

Здесь время жизни $\tau = 1/\omega$, где ω — рабочая частота, а активационный барьер для релаксационных процессов

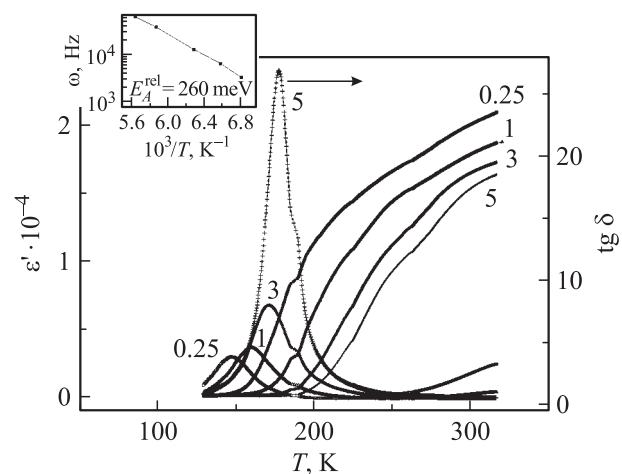


Рис. 4. Температурные зависимости ϵ' и диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ кристалла $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_3$ для ряда частот (kHz), указанных около кривых. На вставке — частоты, соответствующие температурам максимумов $\text{tg } \delta$.

$E_A^{\text{rel}} \approx 260$ meV. Отметим, что величина и температура максимумов $\text{tg } \delta$ с ростом частоты увеличиваются. На частоте ~ 10 kHz максимум $\text{tg } \delta$ достигает температуры 180 К, при этом реакция кристалла при дальнейшем росте частоты становится индуктивной. На рис. 5 показаны максимумы индуктивности (L) при $T \approx 180$ К для изученных нами кристаллов. Положение этих максимумов на температурной шкале не зависит от частоты.

Как можно видеть (рис. 4), максимумы $\text{tg } \delta$ являются сдвоенными. Наряду с обладающими частотной дисперсией имеются также не до конца разрешенные, но хорошо различимые максимумы $\text{tg } \delta$ при температуре $T \approx 180$ К, которая не зависит от частоты. Напомним, что при $T \approx 180$ К наблюдаются также аномалии ϵ' на фоне высокотемпературного роста и удельного сопротивления, также не зависящие от частоты. Отсутствие частотной дисперсии для перечисленных выше аномалий при $T \approx 180$ К свидетельствует о наличии при этой температуре некоторого фазового перехода общей природы для всех трех кристаллов. Близость величин активационных барьеров для прыжковой проводимости и процессов релаксации в соответствующих кристаллах позволяет связать релаксационные процессы и фазовый переход при $T \approx 180$ К с теми изменениями в кристаллах, которые обусловлены перераспределением зарядов в объеме при появлении прыжковой проводимости. Максимумы индуктивности при $T \approx 180$ К также свидетельствуют в пользу того, что фазовый переход при $T \approx 180$ К обусловлен перераспределением носителей заряда в кристаллах (резким замедлением их смещений под действием переменного электрического поля).

Как отмечалось выше, при температурах $T < 100$ К носители заряда локализованы в *as grown* квази-2D-слоях. С ростом температуры при $T > 100$ К возникает прыжковая проводимость. Мы полагаем, что релаксационные процессы, ответственные за наблюдаемые максимумы $\text{tg } \delta$ при температурах $100 < T < 180$ К, обусловлены перескоками электронов из *as grown* квази-2D-слоев в диэлектрическую матрицу кристалла и между ионами марганца в самой матрице. Максимумы $\text{tg } \delta$ наблюдаются при выполнении условия $\omega\tau = 1$, где ω — рабочая частота, а время жизни электрона $\tau = \tau_0 \exp\{E_A/kT\}$, где $E_A = E_A^{\text{rel}}$.

С возникновением прыжковой проводимости вблизи каждого из *as grown* квази-2D-слоев начинается процесс отщепления новых слоев, содержащих ионы $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$, в матрицу кристалла на масштаб, соизмеримый с длиной прыжка носителя заряда от границы исходного квази-2D-слоя. Это процесс начинает происходить вблизи каждого из исходных квази-2D-слоев. С ростом температуры увеличивается концентрация отщепленных слоев. Мы полагаем, что при $T \approx 180$ К происходит фазовый переход в рамках теории протекания, при котором в исходной диэлектрической матрице кристалла формируется бесконечный кластер из периодически расположенных слоев, содержащих ионы марганца $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$

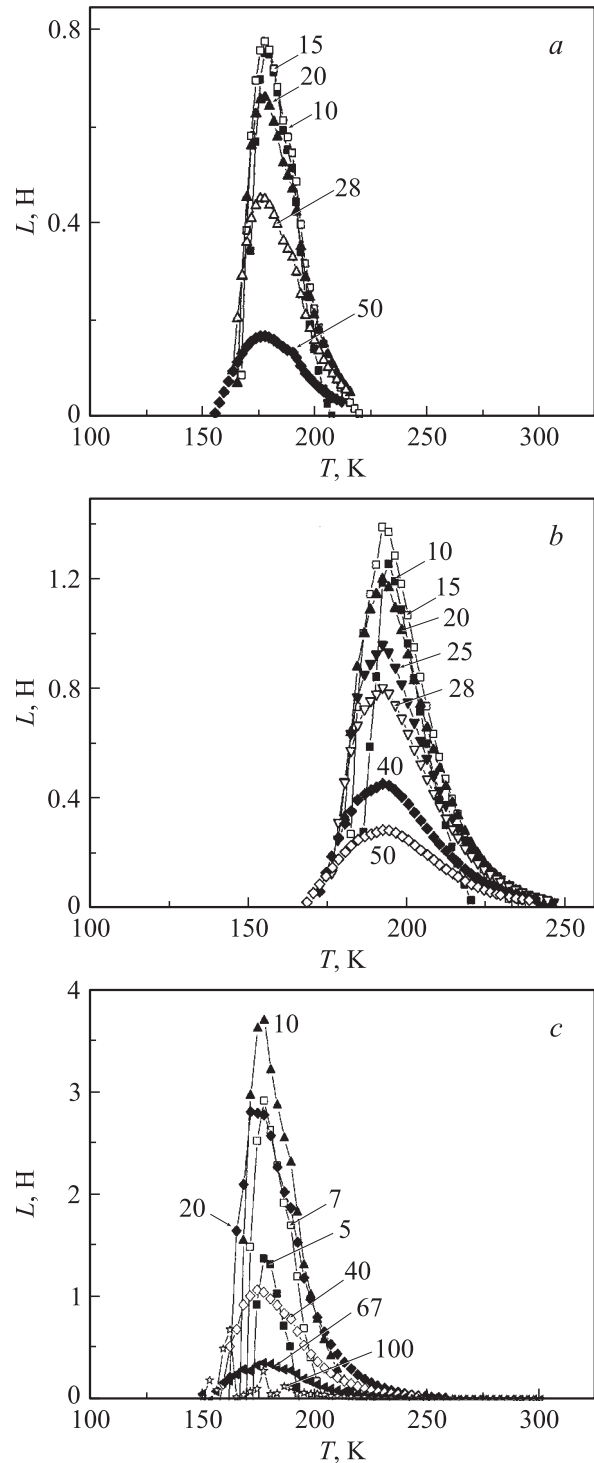


Рис. 5. Температурная зависимость индуктивности кристаллов $\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (a), $\text{Gd}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Mn}_2\text{O}_5$ (b) и $\text{Tb}_{0.95}\text{Vb}_{0.05}\text{MnO}_3$ (c) для ряда частот (kHz), указанных около кривых.

и в которых сосредоточены носители заряда. С образованием таких слоев связано искажение решетки, вызванное ян-теллеровской природой ионов Mn^{3+} и двойным обменом (1).

Таким образом, перераспределение носителей заряда в объеме кристалла приводит к новому динамическому состоянию кристалла, которое появляется в результате фазового перехода при $T \approx 180$ К. При этом в кристалле возникает динамическое периодическое распределение зарядов (ионов марганца разной валентности) и сопровождающих их искажений решетки. Оба эти процесса обуславливают появление поляризации. Неоднородное, но периодическое распределение зарядов (ионов марганца разной валентности) приводит к состоянию зарядового сегнетоэлектричества. С этим мы связываем гигантский рост диэлектрической проницаемости, возникающий при температурах выше 180 К.

3.3. Высокие температуры ($T > 200$ К). С ростом температуры выше 180 К продолжает расти концентрация электронов, активированных из исходных квази-2D-слоев, и происходит их дальнейшее перераспределение и встраивание в фазовый объем нового динамического состояния. Состояние кристалла становится все более однородным. Это приводит к росту диэлектрической проницаемости кристалла и некой ее стабилизации при температурах выше 250 К при низких частотах (рис. 1–3). Формируется состояние с величинами $\epsilon' \sim 10^4 - 10^5$. При этом имеется частотная дисперсия для температуры наиболее резкого нарастания ϵ' , описываемая законом Аррениуса (2) с поляризационным активационным барьером $E_A^{\text{pol}} \approx 275$ meV для кристаллов EuCe и TbBi, 290 meV для кристаллов GdCe. Обращает на себя внимание близость величин характерных активационных барьеров для релаксационных процессов и формирования сильнополяризованного состояния, последние лишь незначительно превышают первые. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при температурах выше 200 К действительно происходит встраивание зарядов в уже возникший при $T = 180$ К бесконечный кластер нового состояния с зарядовой самоорганизацией в решетке. Возникает все более однородное, но то же самое состояние, что незначительно увеличивает барьер в решетке (0.275 вместо 0.260 meV).

При температурах выше 180 К, при которой формируется бесконечный кластер нового состояния, все еще невстроенными в это состояние являются носители заряда, локализованные в исходных квази-2D-слоях с максимальными потенциальными барьерами на их границах. Об этом свидетельствует сохранение до температур выше 200 К на высоких частотах тех значений емкости и сопротивления, которые наблюдались при низких температурах. При дальнейшем росте температуры состояния таких квази-2D-слоев изменяются скачком при неких температурах выше 225 К, зависящих от частоты (рис. 1–3), при которых кинетическая энергия зарядов препятствует их дальнейшей локализации. После скачка носители заряда встраиваются в возникшую при $T > 180$ К сверхструктуру кристалла. При этом величины $\epsilon' \sim 10^3$ и сопротивление увеличивается. Скачки возникают на частотах выше 20 kHz. На рис. 6 представ-

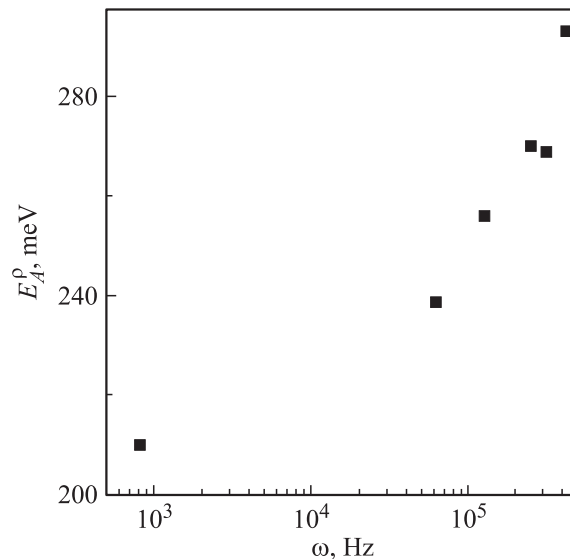


Рис. 6. Зависимость активационного барьера E_A^p от частоты для кристалла TbBi.

лена частотная зависимость величин барьеров на границах квази-2D-слоев для кристалла TbBi, полученных из экспоненциальных зависимостей для ρ_{ac} в интервале температур до их скачков (см. вставку к рис. 3). Более тонкие квази-2D-слои, дающие отклик на более высоких частотах, имеют большие величины барьеров на их границах. В таких слоях носители заряда сохраняются до более высоких температур. Соответственно до более высоких температур наблюдается экранировка поляризации в таких областях ($\epsilon' \sim 0$), и возникает индуктивный отклик носителей заряда перед их скачком.

Чем выше частота, тем при более низкой температуре происходит описанный выше скачок. Этот противоречивый на первый взгляд факт имеет естественное объяснение при учете участия в прыжковой проводимости пар носителей заряда, коррелированных кулоновским взаимодействием. Чем выше барьер на границе слоя, тем больше концентрация носителей под барьером и тем сильнее кулоновское отталкивание между носителями.

Прыжковая проводимость в полупроводниках в условиях неоднородного состояния с потенциальными барьерами рассмотрена, например, в [25]. Величина эффективного активационного барьера W для прыжков носителей заряда с парными электронными корреляциями за счет кулоновского взаимодействия определяется выражением

$$W = W_m - 2e^2/\epsilon_0\epsilon R_{12}. \quad (3)$$

Здесь W_m — исходный потенциальный барьер в решетке, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость, R_{12} — расстояние между парой электронов, коррелированных кулоновским отталкиванием. Чем выше концентрация носителей, тем меньше R_{12} , и величина барьера для прыжков коррелированных пар эффективно уменьшается. Поэтому на высоких частотах скачок происходит при более низкой температуре.

Отметим, что сопротивление кристаллов в области температур выше скачков довольно резко замедляет падение с температурой. Такое поведение мы связываем с возникновением динамического равновесия в распределении зарядов и периодической сверхструктуре решетки.

При температурах выше 300 К наблюдаются добавочные, уже „правильные“ скачки сопротивления (сопротивление уменьшается). Эти скачки мы связываем с возникновением сквозной проводимости в кристаллах при термической активации носителей заряда в зону проводимости. При этом уменьшается частотная дисперсия сопротивления. Для сквозной проводимости, которая в этой области температур начинает преобладать, нет дисперсии в используемом нами частотном диапазоне [25]. Однако в кристаллах сохраняется периодическая сверхструктура слоев ионов марганца с переменной валентностью и соответственно сохраняется гигантская диэлектрическая проницаемость.

4. Заключение

Были синтезированы и исследованы монокристаллы новых легированных мультиферроиков-полупроводников $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ и $R_{(1-x)}Ce_xMn_2O_5$ ($R = Gd, x = 0.25, R = Eu, x = 0.2$), которые при температурах выше 180 К (включая и комнатную температуру) обладали гигантскими величинами диэлектрической проницаемости ($\epsilon' \sim 10^4 - 10^5$).

В обоих классах этих кристаллов осуществлялась подобная схема электронного легирования, которая приводила к образованию при росте кристаллов квази-2D-слоев, содержащих электроны и ионы марганца переменной валентности $Mn^{3+} - Mn^{4+}$. При низких температурах электроны и ионы $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ локализованы в *as grown* слоях, которые занимают малый фазовый объем кристалла. Основной объем кристалла занят диэлектрической матрицей. С ростом температуры при возникновении термически активированных прыжков носителей заряда из слоев в объеме кристалла формируется новое динамическое периодическое распределение слоев, содержащих ионы $Mn^{3+} - Mn^{4+}$.

Реализуется фазовое расслоение, которое наряду с двойным обменом и ян-теллеровским взаимодействием учитывает также неоднородное внутреннее электрическое поле фрустрированного сегнетоэлектрика. В результате фазового перехода при $T \approx 180$ К возникает периодическое распределение заряда и сопутствующих им искажений решетки. Такое состояние можно классифицировать как зарядовое сегнетоэлектричество, приводящее к гигантским величинам диэлектрической проницаемости.

Авторы благодарят Н.В. Зайцеву за рентгеновский фазовый анализ образцов.

Список литературы

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
- [2] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257 201 (2004).
- [3] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, A.P. Ramirez. *Phys. Rev. B* **71**, 224 425 (2005).
- [4] M. Kenzelman, A.B. Yarris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, P.O. Vajk, J.W. Lynn. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087 206 (2005).
- [5] A. Pimenov, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, V.D. Travkin, A.M. Balbashov, A. Loidl. *Nature Phys.* **2**, 97 (2006).
- [6] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, S. Guha, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107 207 (2004).
- [7] 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).
- [8] S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura, Y. Noda, N. Kasahara, S. Mitsuda, K. Kohn. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3439 (2004).
- [9] G.R. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S.-W. Cheong, J. Rodriguez-Carvajal. *Phys. Rev. B* **71**, 214 402 (2005).
- [10] A.F. Garcia-Flores, E. Granado, H. Martinho, R.R. Urbano, C. Rettori, E.I. Golovenchits, V.A. Sanina, S.B. Oseroff, S. Park, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **73**, 104 411 (2006).
- [11] Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev. *J. Magn. Mater.* **188**, 237 (1998).
- [12] Е.И. Головенчиц, В.Н. Морозов, В.А. Санина, Л.М. Сапожникова. *ФТТ* **34**, 108 (1992).
- [13] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.Б. Бабинский. *ЖЭТФ* **112**, 284 (1997).
- [14] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. *Письма в ЖЭТФ* **81**, 630 (2005).
- [15] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 222 (2006).
- [16] Л.П. Горьков. *УФН* **168**, 665 (1998).
- [17] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 577 (2001).
- [18] 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).
- [19] В.А. Санина, Е.И. Головенчиц, В.Г. Залесский. *ФТТ* **50**, 000 (2008).
- [20] T. Portengen, Th. Östreich, L.J. Sham. *Phys. Rev. B* **54**, 17 452 (1996).
- [21] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kito. *Nature (London)* **436**, 1136 (2005).
- [22] В.А. Санина, Л.М. Сапожникова, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов. *ФТТ* **30**, 3015 (1988).
- [23] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [24] E. Courtens. *Phys. Rev. B* **33**, 2975 (1986).
- [25] D. O'Neil, R.M. Bowman, J.M. Gregg. *APL* **77**, 1520 (2000).
- [26] A.R. Long. *Adv. Phys.* **31**, 587 (1982).