

05,12,06

## Магнитная динамика областей фазового расслоения в мультиферроиках $GdMn_2O_5$ и $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$

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

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

E-mail: sanina@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 апреля 2017 г.)

Изучены особенности магнитных свойств и магнитной динамики изолированных областей фазового расслоения в  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ . Эти области представляют собой 1D сверхрешетки, состоящие из диэлектрических и проводящих слоев с ферромагнитной ориентацией их спинов. Изучался набор ферромагнитных резонансов отдельных слоев сверхрешеток. Проведен сравнительный анализ свойств 1D сверхрешеток в  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  с рядом  $RMn_2O_5$  ( $R = Eu, Tb, Er, Bi$ ), исследованных ранее. Обнаружено их подобие во всех  $RMn_2O_5$  независимо от типа  $R$ -ионов. На основе представлений о магнитной динамике ферромагнитных мультислоев и свойствах полупроводниковых сверхрешеток построена модель 1D сверхрешеток в  $RMn_2O_5$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Российской Федерации (проект № 14.B25.31.0025).

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44961.135

### 1. Введение

Манганиты  $RMn_2O_5$  ( $R$  — редкоземельные ионы, Y и Bi) относятся к мультиферроикам II типа, в которых сегнетоэлектрическое упорядочение (температура Кюри  $T_C \approx 30–35$  К) индуцируется магнитным порядком (температура Нееля  $T_N \approx 35–45$  К), понижающим симметрию кристалла до нецентральной. Из-за близости величин  $T_C$  и  $T_N$  в  $RMn_2O_5$  наблюдается большой магнитоэлектрический эффект, что вызывает повышенный интерес к ним исследователей [1,2].

До последнего времени было принято считать, что при  $T < T_C$   $RMn_2O_5$  характеризуются центросимметричной пространственной группой  $Pbam$ . При наличии в этих кристаллах одинакового количества ионов разной валентности ( $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ ) энергетически выгодным является установление определенного порядка в их распределении (зарядового упорядочения). Вдоль оси  $b$  имеется попарное распределение ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , для которых характерны чередующиеся ферромагнитная и антиферромагнитная ориентации спинов при температурах  $T \leq T_N$ . Различие величин ферромагнитного двойного обмена (интеграл обмена  $J_{DE} \approx 300$  meV [3,4]) и косвенного антиферромагнитного обмена ( $J_{AF} \approx 10$  meV) приводит к обменной стрикции, нарушающей центральность решетки, и к появлению при  $T \leq T_C$  сегнетоэлектрического упорядочения вдоль оси  $b$  [5].

В недавно опубликованном структурном исследовании ряда мультиферроиков  $RMn_2O_5$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy$ ) методом синхротронного резонансного рассеяния при комнатной температуре, наряду с интенсивными рефлексами, соответствующими пространственной группе  $Pbam$ , наблюдались также слабоинтенсивные

рефлексы, которые не могли быть описаны центральной симметрией [6]. Исходя только из структурных данных, авторы работы [6] не могли отдать предпочтение одной из двух возможных моноклиных пространственных групп:  $P2$  (допускающей поляризацию вдоль оси  $c$ ) и  $Pm$  (с поляризацией в плоскости  $ab$ ). Авторы считали, что нецентральные группы относятся ко всему кристаллу, в котором однородная поляризация может наблюдаться лишь вдоль одной оси кристалла. Так как при низких температурах поляризация стрикционной природы ориентирована вдоль оси  $b$ , они выбрали пространственную группу  $Pm$ . Из работы [6] следовало, что при комнатной температуре в  $RMn_2O_5$  должна существовать однородная электрическая поляризация вдоль оси  $b$  иной природы по сравнению с низкотемпературной.

В работах [7,8] изучалась электрическая поляризация в  $RMn_2O_5$  ( $R = Gd, Bi$ ) в интервале температур 5–330 К вдоль всех осей кристаллов. Однородной по всему кристаллу электрической поляризации при температурах выше  $T_C \approx 30–35$  К не было обнаружено. Но во всем интервале температур существовали локальные полярные области фазового расслоения. Эти области формировали замороженное суперпараэлектрическое состояние, которое существовало от самых низких до неких температур в парамагнитной области, зависящих от направления осей кристалла. В таких состояниях отклик на приложенное электрическое поле имел вид петель гистерезиса. Теоретически такая ситуация рассматривалась в работе [9], но ранее не наблюдалась экспериментально. По-видимому, обнаруженные в работе [6] нецентральные рефлексы относятся к локальным полярным областям фазового расслоения, а основная матрица кристаллов обладает в парамагнитной области температур центросимметричной пространственной группой  $Pbam$  [7,8].

В элементарной ячейке  $RMn_2O_5$  содержится по одному иону  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Ионы  $Mn^{4+}$  находятся в практически неискаженных кислородных октаэдрах ( $MnO_6$ ) и занимают позиции с  $z = 0.25c$  и  $z = (1-0.25)c$ . Их  $3d$  оболочки имеют три локализованных  $t_{2g}$  электрона. Ионы  $Mn^{3+}$  располагаются в нецентральных пятиугольных пирамидах ( $MnO_5$ ) в позициях  $z = 0.5c$  и содержат три локализованных  $t_{2g}$  электрона и один делокализованный  $e_g$  электрон на вырожденном орбитальном дублете. Ионы  $R^{3+}$  находятся в позициях  $z = 0c$  и имеют окружение, подобное ионам  $Mn^{3+}$  [10]. Таким образом, в  $RMn_2O_5$  имеется послойное, перпендикулярное оси  $c$  распределение ионов. Перенос  $e_g$  электронов между парами ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в соседних слоях решетки, приводит к фазовому расслоению, которое влияет на свойства  $RMn_2O_5$  как в низкотемпературном мультиферроичном состоянии, так в парамагнитном состоянии. Такое фазовое расслоение аналогично тому, которое наблюдается в легированных манганитах-перовскитах  $LaMnO_3$  ( $A = Sr, Ba, Ca$ ), представляющих собой магнитные полупроводники с колоссальным магнитосопротивлением [4,11]. Чистый  $LaMnO_3$  (пространственная группа  $Pbnm$ ) является антиферромагнетиком с  $T_N = 240$  К и моттовским изолятором. Он состоит из ионов  $Mn^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. При легировании  $LaMnO_3$  ионами  $A^{2+}$  ионы марганца изменяют валентность ( $Ln^{3+} + Mn^{3+} \rightarrow A^{2+} + Mn^{4+}$ ). В результате в  $LnAMnO_3$  появляются пары ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ , концентрация которых зависит от степени легирования. Как в  $LnAMnO_3$ , так и в  $RMn_2O_5$  парам ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  благодаря сильным взаимодействиям между ними и с матрицей кристаллов, выгодно аккумулироваться в ферромагнитные проводящие области фазового расслоения внутри диэлектрической антиферромагнитной (парамагнитной) матрицы кристалла [4,11]. Такими взаимодействиями являются двойной обмен, обусловленный переносом  $e_g$  электрона между парами ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  с ферромагнитной ориентацией спинов этих ионов. Как отмечалось выше, величина интеграла переноса при двойном обмене  $t \approx 300$  meV [3,4]. Двойной обмен приводит к аккумуляции  $e_g$  электронов внутри областей фазового расслоения. Этому же способствуют локальные структурные искажения вблизи Ян–Теллеровских ионов  $Mn^{3+}$  в октаэдрах ( $E_{JT} \approx 700$  meV). Кулоновское отталкивание ( $E_Q \approx 1$  meV) препятствует скоплению зарядов в этих областях. В результате формируются динамически равновесные ограниченные ферромагнитные проводящие области фазового расслоения. Так как фазовое расслоение формируется сильными взаимодействиями, оно существует от самых низких температур вплоть до температур выше комнатной. В  $LaMnO_3$  в работах [4,11] эти области рассматривались как сферы наноскопического размера ( $\sim 30$  nm). В последующих работах было показано, что области фазового расслоения возникают и в других кристаллах, содержащих ионы разной валентности. При этом форма этих областей зависит

от соотношения величин взаимодействий, формирующих эти области, и может иметь вид как 2D плоских, так и 1D образований [12–16].

Состояния, возникающие в результате фазового расслоения и самоорганизации  $e_g$  электронов, были подробно исследованы в мультиферроиках-манганитах  $EuMn_2O_5$ , а также легированных  $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ . В них проводились сравнительные исследования диэлектрических и магнитных свойств, а также теплоемкости, рентгеновской дифракции и Рамановского рассеяния света [15,16]. Фазовое расслоение наблюдалось в исходных кристаллах, но легирование  $EuMn_2O_5$  ионами  $Ce^{4+}$ , которые замещали ионы  $Eu^{3+}$ , приводило к значительному его усилению за счет добавочного канала легирования. Действительно, в  $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  и в плоскости  $z = 0$  появлялись электроны благодаря реакции  $Eu^{3+} = Ce^{4+} + e$ , которые в плоскостях  $z = 0.25c$  и  $1 - z = 0.75c$  превращали ионы  $Mn^{4+}$  в ионы  $Mn^{3+}$ . Фазовое расслоение приводило к резкому нарастанию диэлектрической проницаемости и максимуму локальной проводимости при температурах выше 185 К [15]. Исследования тонкой структуры Брэгговских рефлексов высокочувствительным трехкристалльным методом рентгеновской дифракции обнаружили слоистую сверхструктуру в  $EuMn_2O_5$  и  $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  вдоль оси  $c$  при комнатной температуре, представляющую собой чередование слоев исходного диэлектрического кристалла  $EuMn_2O_5$  и слоев с избытком ионов  $Mn^{3+}$ . Ширины слоев в 2D сверхструктуре были  $\sim 900$  Å в  $EuMn_2O_5$  и  $\sim 700$  Å в  $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  [15]. При низких температурах 2D слои фазового расслоения трансформировались в ограниченные 1D сверхрешетки, в которых чередовались проводящие и диэлектрические слои с ферромагнитно ориентированными спинами. Исследование теплоемкостей  $EuMn_2O_5$  и  $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  показало, что при низких температурах в них имеется один и тот же набор фазовых переходов [15]. Это означает, что 1D сверхрешетки занимают малый объем кристалла как в исходном, так и в легированном состояниях. В слоях сверхрешеток наблюдался набор ферромагнитных резонансов (ФМР), интенсивность которых резко падала при  $T \leq 30$  К [17,18]. Как показано в работе [16], при температурах выше 40–50 К нарастают прыжки носителей из слоев 1D сверхрешеток, и по мере роста температуры происходит образование 2D слоистой структуры, которая окончательно формируется в интервале температур 185–320 К [15].

В представленной работе ставится задача сравнительного изучения магнитных свойств  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ , а также магнитной динамики 1D сверхрешеток (набора ФМР от отдельных их слоев) при температурах 5–90 К, которые не изучались ранее.  $GdMn_2O_5$  представляет особый интерес среди мультиферроиков  $RMn_2O_5$ . Ионы  $Gd^{3+}$  (основное состояние  $^8S_{7/2}$ ) обладают максимальным спином в ряду  $R$  ионов и не связаны с решеткой в отличие от большинства магнитных  $R$  ионов. Как было показано в работах [19–21],

в  $GdMn_2O_5$  при температурах  $T \leq 30\text{ K} = T_C$  возникает однородное антиферромагнитное состояние с волновым вектором  $q = (1/2, 0, 0)$ . При этом электрическая поляризация оказалась на порядок больше обычно наблюдаемой в  $RMn_2O_5$  с другими  $R$  ионами, что связано с усилением поляризации сильным однородным  $Gd-Mn$  обменом [19].

В настоящей работе изучаются особенности магнитного состояния и низкотемпературного фазового расслоения в  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ . Проведено сравнение этих свойств с изученными ранее  $RMn_2O_5$  с другими  $R$  ионами и установлена природа и основные особенности низкотемпературных областей фазового расслоения в  $RMn_2O_5$ , которые оказались слабо зависящими от типа  $R$  иона.

## 2. Экспериментальные результаты и их анализ

Монокристаллы  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  выращены методом спонтанной кристаллизации и имели форму пластинок толщиной 1–3 мм и площадью 3–5 мм<sup>2</sup>. Магнитные измерения проводились с использованием магнитометра PPMS (Quantum Design). Исследования микроволновой магнитной динамики проводили на спектрометре магнитных резонансов проходного типа в диапазоне частот 28–40 GHz с низкочастотной магнитной модуляцией [17,18].

2.1. Магнитные свойства  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ . Для  $RMn_2O_5$  с различными  $R$  ионами обычно характерна сложная магнитная структура с волновым вектором  $q = (1/2 + \delta x, 0, 1/4 + \delta z)$  и с большим числом магнитных фазовых переходов при температурах  $T \leq T_N$ . При этих фазовых переходах скачкообразным образом изменяются параметры несоизмеримости  $\delta x$  и  $\delta z$  [10]. По мере понижения температуры вблизи  $T_N$  наблюдается несоизмеримая магнитная фаза. При дальнейшем понижении температуры эта несоизмеримая фаза трансформируется в соизмеримую фазу. Затем при еще более низкой температуре вновь формируется несоизмеримая фаза. Сегнетоэлектрическое упорядочение в  $RMn_2O_5$ , как правило, наблюдается в промежуточной соизмеримой фазе.

Магнитная структура  $GdMn_2O_5$  отличается от обычно наблюдаемой для  $RMn_2O_5$ . Как отмечалось выше, в  $GdMn_2O_5$  соизмеримая однородная коллинеарная антиферромагнитная структура с волновым вектором  $q = (1/2, 0, 0)$  наблюдается в температурном интервале 0–30 K ( $T_N = 35\text{ K}$ ) [19–21]. На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности  $GdMn_2O_5$  в магнитном поле  $H = 5\text{ kOe}$ , ориентированном вдоль различных осей кристалла. Обращает на себя внимание, что намагниченность  $GdMn_2O_5$  много больше, чем многих  $RMn_2O_5$ , что естественно отнести за счет вклада ионов  $Gd^{3+}$ , имеющих спины  $S = 7/2$ . На фоне большого вклада в суммарную намагниченность ионов

$Gd$  аномалия, обусловленная антиферромагнитным переходом ионов  $Mn$  вблизи  $T_N$ , едва намечена (см. левую вставку рис. 1). Для ионов  $Gd^{3+}$  вдоль оси  $a$  наблюдается максимум намагниченности вблизи 13 K, свидетельствующий о собственном упорядочении этих ионов. На правой вставке рис. 1 приведены температурные зависимости обратной намагниченности  $GdMn_2O_5$ , позволившие определить температуры Кюри–Вейсса  $T_{CW}$  вдоль различных осей. Оказалось, что эти температуры практически не отличаются от  $T_N$ . Это означает, что магнитное состояние  $GdMn_2O_5$  не фрустрировано, и антиферромагнитный переход четкий. Обычно  $RMn_2O_5$  с другими  $R$  ионами являются сильно фрустрированными, и в них  $T_{CW} \approx 6-7T_N$  [10].

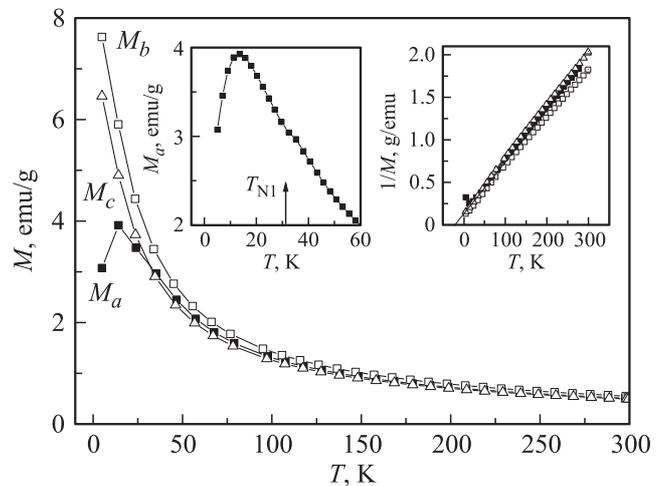


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности  $GdMn_2O_5$  вдоль осей  $a, b$  и  $c$  в магнитном поле 5 kOe. На верхней левой вставке то же самое вдоль оси  $a$  в более крупном масштабе. На правой вставке — температурная зависимость для обратной намагниченности вдоль всех трех осей, в  $H = 5\text{ kOe}$ .

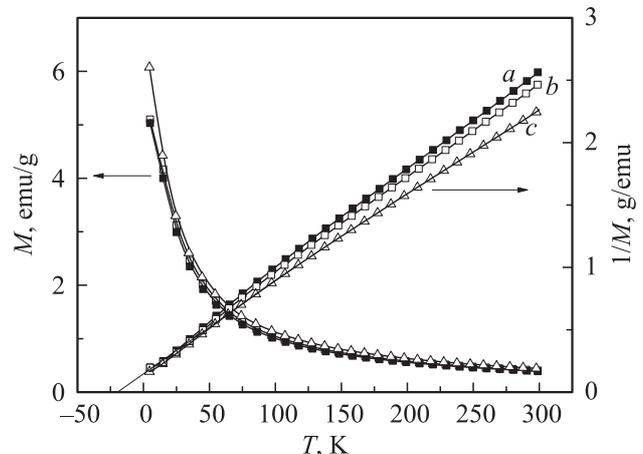


Рис. 2. Зависимость от температуры намагниченности  $Gd_{0.8}Ce_{0.8}Mn_2O_5$  вдоль различных осей кристалла в поле  $H = 5\text{ kOe}$  (левая ось) и обратной намагниченности (правая ось).

Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что намагниченность легированного кристалла несколько меньше, но по-прежнему определяется сильно магнитными ионами Gd. Разбавление ионов  $Gd^{3+}$  ионами  $Ce^{4+}$  приводит к исчезновению упорядочения в Gd-подсистеме вблизи 13 К. При этом антиферромагнитный переход ионов Mn практически не виден на фоне намагниченности ионов Gd, как это наблюдалось и в исходном кристалле. Температура  $T_{CW}$ , как и в  $GdMn_2O_5$ , практически совпадает с  $T_N$  исходного кристалла, т.е. магнитное состояние легированного кристалла также не является фрустрированным.

2.2. Ферромагнитные резонансы слоев 1D сверхрешеток—областей фазового расслоения при низких температурах. Как отмечалось выше, в работах [17,18] при низких температурах в широком наборе  $RMn_2O_5$  были обнаружены 1D сверхрешетки чередующихся проводящих и диэлектрических слоев с ферромагнитной ориентацией их спинов. На рис. 3 представлены наборы ФМР, зарегистрированных от отдельных слоев сверхрешеток для этих  $RMn_2O_5$ . Наиболее подробно была изучена магнитная динамика областей фазового расслоения в мультиферроиках  $EuMn_2O_5$  и  $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  [17]. Как оказалось, низкотемпературное фазовое расслоение в  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  также представляет собой набор изолированных 1D сверхрешеток, расположенных в исходной мультиферроичной матрице, и занимает малый ее объем. На рис. 4 и 5 приведены наборы ФМР для  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  соответственно.

Как видно, в обоих кристаллах наблюдается наиболее интенсивная и узкая линия  $L0$  во внешнем магнитном поле, точно соответствующем частоте ФМР на данной частоте для изотропного ферромагнетика при  $g$ -факторе  $g = 2$ . Менее интенсивные линии ФМР слева от основного резонанса ( $L1$  и  $L2$ ) и справа ( $R1$  и  $R2$ )

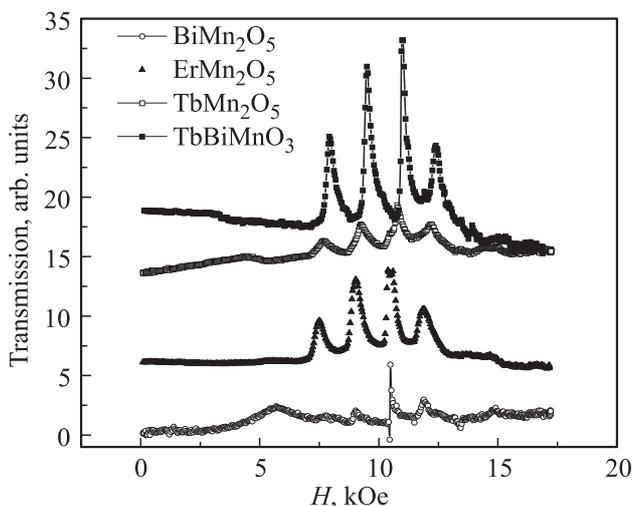


Рис. 3. Наборы ферромагнитных резонансов от слоев 1D сверхрешеток ряда мультиферроиков—манганитов.  $T = 5$  К, частота  $F = 31.6$  GHz.

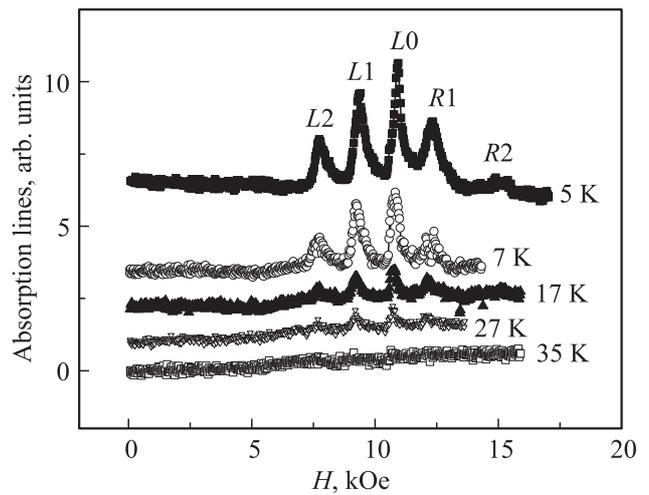


Рис. 4. Набор линий ФМР отдельных слоев 1D сверхрешеток для  $GdMn_2O_5$  при развертке магнитного поля  $H \parallel c$  для ряда температур.

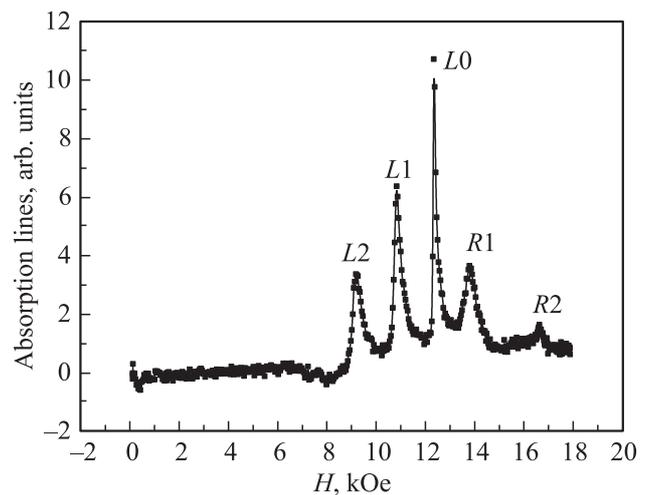


Рис. 5. Набор линий ФМР отдельных слоев 1D сверхрешеток для  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  при развертке магнитного поля  $H \parallel c$  на частоте 33.16 GHz при  $T = 5$  К.

приблизительно симметрично расположены в меньших и больших магнитных полях относительно линии  $L0$ . Ферромагнитные слои 1D сверхрешеток в  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  являются изотропными и ориентируются внешним магнитным полем, т.е. они не связаны с основной матрицей кристалла. Температурные зависимости отдельных линий ФМР представлены на рис. 4 и 6. Как видно, набор линий ФМР наблюдается только при низких температурах (ниже 30 К в  $GdMn_2O_5$ , и ниже 40 К в  $GdCeMn_2O_5$  для всех линий кроме  $R2$ ). Наборы ФМР для  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  подобны, но интенсивности линий в  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  значительно больше. Это свидетельствует о большей концентрации областей фазового расслоения в  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ .

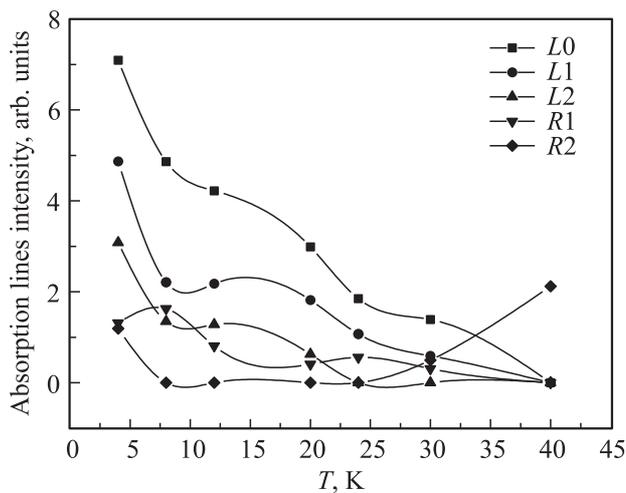


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивностей набора линий ФМР в  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ .

На рис. 7 и 8 приведены частотные зависимости резонансных магнитных полей для набора линий ФМР  $GdMn_2O_5$  и  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  соответственно. Как видно, наблюдаются линейные зависимости частот линий ФМР от магнитного поля. Эти зависимости могут быть описаны как  $\omega_n = \gamma_n(H + H_{eff}^n)$ . Здесь  $\gamma_n$  является гиромагнитным отношением для  $n$ -линий ( $n = L1, L2, L0, R1$ ).  $H_{eff}^n$  — внутреннее эффективное поле, приводящее к сдвигу на зависимости  $\omega_n(H)$ ,  $H$  — внешнее магнитное поле. Величины  $H_{eff}^n$  положительны для линий  $L1, L2$  и нарастают для этих линий с ростом номера  $L$  линий. Величины  $H_{eff}^n$  для линий  $R1$  в обоих кристаллах отрицательны. Величины  $g$ -факторов для линий  $R1$  минимальны и имеют величину несколько меньше 2. Величины  $g$ -факторов для  $L_n$  линий близки к 2.

Сравнение величин магнитных полей, в которых наблюдаются отдельные линии ФМР, как и величин  $g$ -факторов для этих линий различаются незначительно в  $RMn_2O_5$  с различными  $R$  ионами и между исходными и легированными кристаллами (рис. 3–5). При этом ионы  $Eg^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  имеют сильную связь с решеткой, в то время как  $Gd^{3+}$  практически не связан с решеткой. Это означает, что величины  $H_{eff}^n$  не задаются полями анизотропии, которые внутри слоев должны определяться типом  $R$  ионов, а обусловлены внутренними полями, значительно превышающими поля анизотропии. Как отмечалось выше, динамически равновесное состояние областей фазового расслоения, действительно, определяется балансом сильных взаимодействий. Вероятнее всего, отличия параметров отдельных линий сверхрешеток обусловлены различным распределением ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в слоях сверхрешеток, возникающем при переносе  $e_g$  электронов между этими парами ионов. В результате, набор слоев 1D сверхрешеток может быть представлен в виде периодически изменяющихся изотропных ферромагнитных слоев.

Для описания спин-волновых возбуждений в слоях сверхрешеток может быть использовано уравнение дис-

персии для спиновых волн изотропных ферромагнитных пленок в мультислоях в виде [22]

$$\omega^2 = (\omega_H + \eta k^2)(\omega_H + \eta k^2 + \omega_M \sin^2 \theta_k). \quad (1)$$

Здесь  $\omega_H = 4\pi\gamma H$ ,  $\omega_M = 4\pi\gamma M_0$ ,  $\eta$  — постоянная неоднородного обмена,  $\theta_k$  — угол между направлениями волнового вектора  $\mathbf{k}$  спиновой волны и магнитным полем  $H$ ,  $M_0$  — намагниченность насыщения. Для продольного намагничивания ( $\theta_k = 0$ ) или в случае  $\omega_H \gg \omega_M$  при поперечном намагничивании (что реализуется в нашей ситуации) закон дисперсии спиновых волн имеет вид  $\omega = \omega_H + \eta k^2$ . Необходимо также принять во внимание граничные условия, обусловленные пиннингом спинов

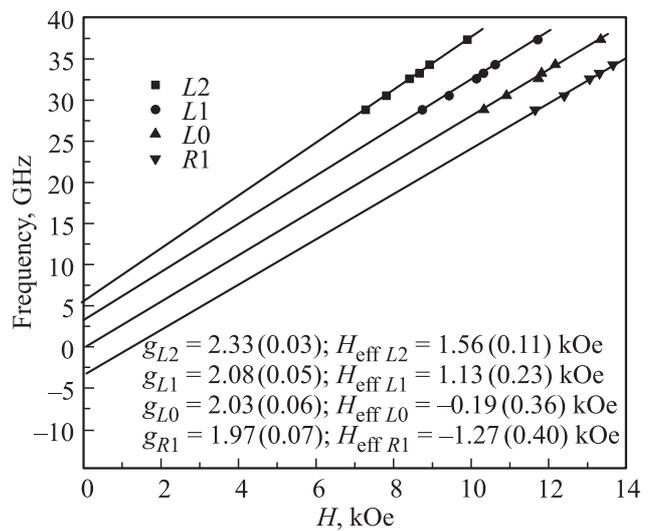


Рис. 7. Частотные зависимости резонансных магнитных полей для всех линий ФМР  $GdMn_2O_5$  при 5 К. В поле рисунка приведены значения  $g$ -факторов и  $H_{eff}^n$  для отдельных линий.

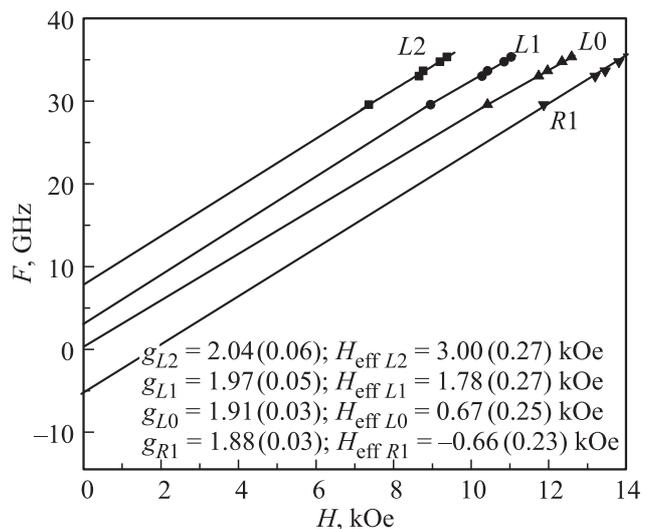


Рис. 8. Частотные зависимости резонансных магнитных полей для линий ФМР  $Gd_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  при 5 К. В поле рисунка приведены значения  $g$ -факторов и  $H_{eff}^n$  для отдельных линий.

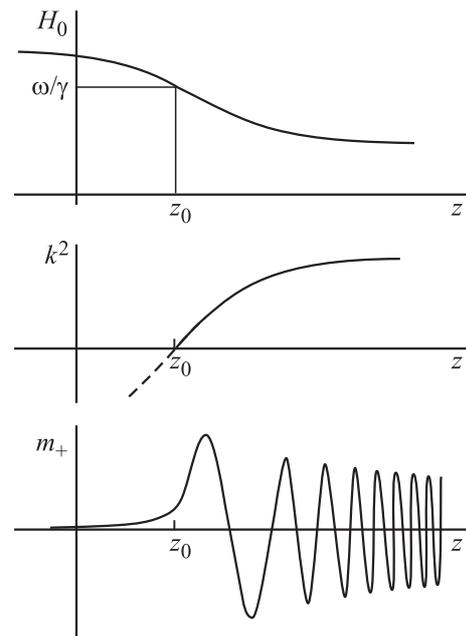
на границах отдельных слоев сверхрешеток. Параметр пиннинга  $\xi$  характеризуется отношением энергии поверхностной анизотропии  $K_S$  слоя и энергии неоднородного обмена  $(qM_0)^2$  в нем, т.е.  $\xi = 2K_S/(qM_0)^2$ . Параметры пиннинга на противоположных поверхностях слоев ( $\xi_1$  и  $\xi_2$ ) определяют волновой вектор  $k$  стоячей спиновой волны, возбуждаемой в слое толщиной  $d$ . Эта связь описывается уравнением [22]

$$\coth(kd) = (k^2 - \xi_1\xi_2)/[k(\xi_1 + \xi_2)]. \quad (2)$$

В нашем случае динамически равновесные состояния сверхрешетки достигаются и поддерживаются постоянными прыжками  $e_g$  электронов между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  как внутри слоев, так и между отдельными слоями. Как отмечалось выше, такие прыжки возможны только в случае, если спины ионов  $Mn$  ориентированы ферромагнитно во всех соседних слоях, что обусловлено двойным обменом. В результате условие  $\xi_1 = \xi_2 = 0$  должно выполняться для всех внутренних слоев сверхрешеток. В этом случае, как следует из уравнения (2), во внутренних слоях сверхрешеток могут возникать спин-волновые возбуждения с волновыми векторами  $k_m = (m - 1)\pi/d$ ,  $m = 1, 3, 5 \dots$ . При этом основными модами с  $m = 1$  являются однородные спин-волновые возбуждения с  $k = 0$  (т.е. однородные ферромагнитные резонансы). Моды более высокого порядка с  $m = 3, 5 \dots$  и т.д. представляют собой стоячие спиновые волны с  $k \neq 0$ . Такие моды при фиксированной частоте, имеющие все меньшую интенсивность с ростом  $m$ , должны возбуждаться во все меньших магнитных полях из-за нарастающего вклада неоднородного обмена  $\eta k^2$ . Повидимому, в 1D сверхрешетках мы наблюдаем только основные моды однородного ФМР во всех слоях сверхрешеток.

Жесткое спиновое закрепление может возникать в рассматриваемых сверхрешетках только на наружных границах крайних слоев сверхрешеток с антиферромагнитной матрицей кристалла. Вблизи таких границ возникает неоднородное внутреннее магнитное поле, которое изменяет величину волнового вектора спиновой волны  $k$ . Наружная граница представляет собой поворотную поверхность (рис. 9), на которой волновой вектор спиновой волны  $k$  изменяет знак и проходит через ноль. Он положительный в сверхрешетке и отрицательный снаружи сверхрешетки. Это означает, что однородное спиновое возбуждение с переменным магнитным моментом  $m$  распространяется внутри слоя сверхрешетки, но экспоненциально затухает в антиферромагнитной матрице. В результате на поворотной поверхности также возникает спиновое возбуждение с  $k = 0$  (рис. 9) [22].

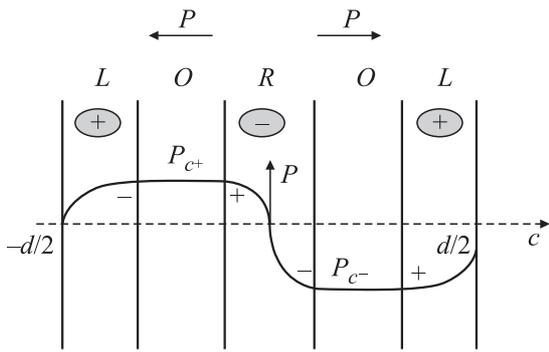
Таким образом, однородные спин-волновые возбуждения с  $k = 0$  (ФМР) возбуждаются во всех слоях сверхрешеток и на их поворотных поверхностях. Наличие поворотных поверхностей вблизи краев сверхрешетки делает „ферромагнитные“ сверхрешетки независимыми от основной антиферромагнитной матрицы, и их спиновые моменты ориентируются только внешним полем  $H$ .



**Рис. 9.** Неоднородность поля  $H_0$ , волнового вектора спиновой волны  $k^2$  и распространение спиновой волны с переменной намагниченностью  $m$  вблизи поверхности поворота (у граничной поверхности слоя сверхрешетки с координатой  $z_0$ ) [22].

Рассмотренные выше особенности спиновых возбуждений в изучаемых нами сверхрешетках обусловлены тем, что они образуются в объеме монокристаллов мультиферроиков за счет процессов самоорганизации. Условие  $\xi_1 = \xi_2 = 0$  не может быть выполнено для искусственно изготовляемых ферромагнитных сверхрешеток из-за неизбежности дефектов на границах разных слоев. В таких мультислоях обычно возбуждаются неоднородные моды более высокого порядка с  $k \neq 0$ . Как отмечалось выше, такие моды с падающей интенсивностью расположены во все меньших магнитных полях от наиболее интенсивной моды. Только поверхностные моды в искусственных ферромагнитных мультислоях возбуждаются в больших магнитных полях по отношению к основной линии, но обычно близко к ней. При этом интенсивности поверхностных мод могут и превышать основную интенсивную моду в пленке—слое [22]. Вероятность наблюдения почти симметрично расположенных мод высокого порядка и поверхностных мод с близкими интенсивностями практически равна нулю для искусственно формируемых сверхрешеток.

Таким образом, мы наблюдаем лишь основные моды с  $k = 0$  от различных слоев сверхрешеток, имеющие максимальную интенсивность и почти симметрично расположенные относительно наиболее интенсивной линии  $L_0$ . Для объяснения такой симметричности полагаем, что слои 1D сверхрешеток содержат ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в различных соотношениях и формируют полупроводниковую гетероструктуру. При этом ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  являются соответственно донорами и акцепторами в этих слоях. В слое  $L_0$  имеется одинаковое количество



**Рис. 10.** Схематическое представление структуры 1D сверхрешетки толщиной  $d$  и распределения поляризации  $P$  в чередующихся ее слоях. Заполненные эллипсы показывают связанные заряды (преобладание ионов  $Mn^{3+}$  или  $Mn^{4+}$  в слоях  $R$  и  $L$  соответственно). Экранирующие свободные носители показаны плюсами и минусами для дырок и электронов соответственно.

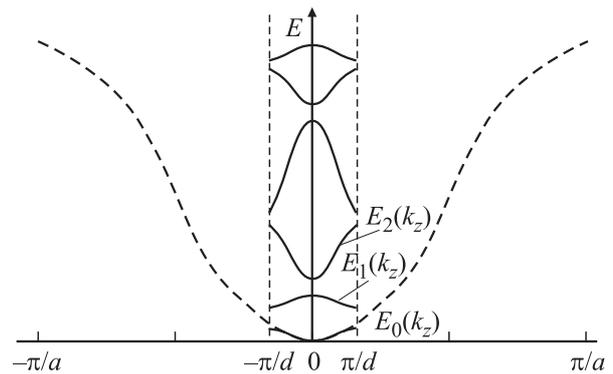
этих разновалентных ионов, зарядовое упорядочение которых приводит к тому, что эти слои являются диэлектрическими. Возникает полностью компенсированный полупроводниковый  $L0$  слой. При этом уровень Ферми в этом слое расположен в центре запрещенной зоны [23]. Этот слой обладает максимальной интенсивностью и минимальной шириной линии ФМР в ряду других линий. В слоях  $L0$  ФМР наблюдается на частоте  $\omega_0 = \gamma_0 H$ ,  $H_{\text{eff}}^0 \approx 0$ . В слоях  $R1$  наблюдаются отрицательные величины  $H_{\text{eff}}^{R1}$ , что может быть объяснено тем фактом, что в этом слое количество ионов  $Mn^{3+}$  превышает количество ионов  $Mn^{4+}$ , и имеются избыточные  $e_g$  электроны. Избыточные ионы  $Mn^{3+}$  располагаются в позициях ионов  $Mn^{4+}$  (в кислородных октаэдрах), т.е. являются Ян–Теллеровскими ионами, и приводят к локальным искажениям решетки. В результате возникает искажение деформационного потенциала внутри слоя, наиболее глубокие ямы которого пересекают уровень Ферми, формируя электронные капли [23]. Диамагнитный вклад намагниченности электронов этих капель в приложенном магнитном поле  $H$  формирует отрицательную щель  $H_{\text{eff}}^{R1}$ . Избыточные электроны уменьшают также и величины  $g$ -факторов  $R1$  линий до величины меньше 2, а также приводят к уширению линий  $R1$ .

В слоях  $L1$  и  $L2$ , напротив, преобладают ионы  $Mn^{4+}$  и дырочная проводимость, обусловленная значительно меньшей концентрацией ионов  $Mn^{3+}$  и  $e_g$  электронов. При этом положительные значения  $H_{\text{eff}}^{Ln}$  обусловлены парамагнетизмом локализованных спинов избыточных ионов  $Mn^{4+}$ . Имеется также уширение линий ФМР за счет рассеяния спиновых возбуждений на дырочных носителях.

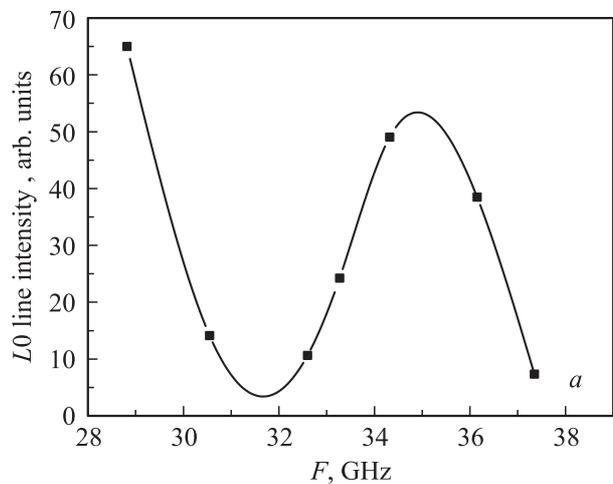
Зарядовое различие  $L-0-R$  соседних слоев приводит к локальной электрической поляризации 1D сверхрешеток. В нашей работе [24] была построена схематическая модель 1D сверхрешеток в виде чередующихся  $L-0-R$  слоев, поясняющая механизм возникновения локальной электрической поляризации в  $Eu_2CuO_4$ , которая пол-

ностью соответствует ситуации в  $RMn_2O_5$  (рис. 10). Различие количества ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  и носителей заряда в  $L-0-R$  слоях приводит к появлению результирующей поляризации 1D сверхрешеток — низкотемпературных областей фазового расслоения. Такая поляризация в  $GdMn_2O_5$  наблюдалась нами при низких температурах вдоль всех осей кристалла [7,8]. В результате динамически равновесные 1D сверхрешетки, возникающие при низких температурах в широком наборе мультиферроиков—манганитов  $RMn_2O_5$ , содержащих ионы марганца с различной валентностью, обладают собственной внутренней электрической поляризацией иной природы по сравнению с поляризацией основной матрицы стрикционной природы. По существу, слои  $L$  и  $R$  являются частным случаем заряженных доменных стенок, возникающих в сегнетоэлектриках между доменами с ориентацией электрической поляризации типа „хвост к хвосту“ или „голова к голове“, формируемыми  $L0$  слоями (рис. 10) [25,26].

Симметричность в расположении линий  $L$  и  $R$  относительно линии  $L0$  обусловлена требованием электронейтральности сверхрешетки при наличии различающихся



**Рис. 11.** Расщепление энергетической зоны  $E(k_z)$  кристалла с постоянной решетки  $a$  на минизоны  $E_f(k_z)$  потенциалом сверхрешетки с периодом  $d$ . Число минизон равно  $d/a$  [27].



**Рис. 12.** Частотная зависимость интенсивности линии  $LO$  в  $GdMn_2O_5$  при  $T = 5$  К.

зарядов ионов Mn, а также электронных и дырочных носителей заряда в правых и левых слоях сверхрешеток (рис. 10).

С точки зрения полупроводниковых зонных схем, сверхрешетки в мультиферроиках подобны обычным полупроводниковым сверхрешеткам и представляют собой набор расщепленных минизон (рис. 11) [27] со щелями между ними. На рис. 12 представлена частотная зависимость интенсивности наблюдаемого ФМР (линии  $L0$ ) в  $GdMn_2O_5$  при  $T = 5$  К, демонстрирующая наличие минизон 1D сверхрешеток и щелей между ними.

С ростом температуры при разрушении антиферромагнитного упорядочения и одновременном росте прыжковой проводимости 1D сверхрешетки изменяют форму и состояние. При увеличении кинетической энергии электронов заселяются в большей степени слои с более глубокими барьерами ( $R$ -слои). Количество слоев сверхрешеток уменьшается, и изменяется форма областей фазового расслоения, трансформируясь в 2D структуру, которая наблюдалась нами при комнатной температуре в  $GdMn_2O_5$  [7,8] и  $Gd_{0,8}Ce_{0,2}Mn_2O_5$  в [28].

### 3. Заключение

Таким образом, динамически равновесные 1D сверхрешетки возникают при низких температурах в широком наборе мультиферроиков—манганитов  $RMn_2O_5$ , содержащих ионы марганца с различной валентностью. Подобие свойств сверхрешеток в  $RMn_2O_5$  ( $R = Gd, Er, Tb, Eu$ ) указывает на то, что на эти свойства практически не влияет тип  $R$  иона и  $R$ –Mn обмен. Свойства сверхрешеток обусловлены корреляциями между спиновым и зарядовым упорядочениями ионов марганца, возникающими за счет сильных взаимодействий, обусловленных переносом  $e_g$  электронов между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Именно такие сверхрешетки являются областями фазового расслоения при температурах ниже температур существования мультиферроичного состояния. Эти сверхрешетки представляют собой ограниченные области чередующихся проводящих и диэлектрических слоев с ферромагнитной ориентацией их спинов. Благодаря наличию поворотных поверхностей на границах 1D сверхрешеток, последние не связаны с основной антиферромагнитной матрицей кристалла, и их спины ориентируются внешним магнитным полем.

### Список литературы

- [1] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guba, S.-W. Cheong. *Nature* **429**, 392 (2004).
- [2] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, K. Kohn. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 434206 (2008).
- [3] P.G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [4] Л.П. Горьков. *УФН* **168**, 655 (1998).
- [5] J. van den Brink, D.I. Khomskii. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434217 (2008).
- [6] V. Baledent, S. Chattopadhyay, P. Fertey, M.B. Lepetit, M. Greenblatt, B. Wanklyn, F.O. Saouma, J.I. Jang, P. Foury-Leylekian. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 117601 (2015).
- [7] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov. *Письма в ЖЭТФ* **103**, 274 (2016).
- [8] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov. *J. Magn. Magn. Mater.* **421**, 326 (2017).
- [9] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska. *Phys. Rev. B* **78**, 134107 (2008).
- [10] P.G. Radaelli, L.C. Chapon. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434213 (2008).
- [11] М.Ю. Каран, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 553 (2001).
- [12] C. Ortix, J. Lorenzana, C. Di Castro. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 246402 (2008).
- [13] C. Ortix, J. Lorenzana, C. Di Castro. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434229 (2008).
- [14] K.I. Kugel, A.L. Rakhmanov, A.O. Sboychakov, F.V. Kusmartsev, N. Poccia, A. Bianconi. *Semicond. Sci. Technol.* **22**, 014007 (2009).
- [15] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, S.G. Lushnikov, M.P. Scheglov, S.N. Gvasaliya, A. Savvinov, R.S. Katiyar, H. Kawaji, T. Atake. *Phys. Rev. B* **80**, 224401 (2009).
- [16] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, M.P. Scheglov. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 456003 (2011).
- [17] В.А. Санина, Е.И. Головенчиц, В.Г. Залесский. *Письма в ЖЭТФ* **95**, 429 (2012).
- [18] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 346002 (2012).
- [19] N. Lee, C. Vecchini, Y.J. Choi, L.C. Chapon, A. Bombardi, P.G. Radaelli, S.W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 137203 (2013).
- [20] E. Golovenchits, V. Sanina. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 4325 (2004).
- [21] B.Kh. Khannanov, E.I. Golovenchits, V.A. Sanina. *J. Phys.: Conf. Series* **572**, 012046 (2013).
- [22] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. *Магнитные колебания и волны*. Наука, М. (1994). [A.G. Gurevich, G.A. Melkov. *Magnetization Oscillations and Waves*. CRC, N.Y. (1996)].
- [23] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer, Heidelberg (1984).
- [24] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, B.Kh. Khannanov. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 336001 (2013).
- [25] M.Y. Gureev, A.T. Tagantsev, N. Setter. *Phys. Rev. B* **83**, 184104 (2011).
- [26] T. Sluka, A.T. Tagantsev, D. Damjanovich, M. Gureev, N. Setter. *Nature Commun.* **3**, 748 (2012).
- [27] А.П. Силин. *УФН* **147**, 485 (1985).
- [28] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, B.Kh. Khannanov, M.P. Scheglov, V.G. Zaleskii. *Письма в ЖЭТФ* **100**, 451 (2014).