

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МАНГАНИТАХ $R_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ ($R = Pr, Nd$) ПРИ ПОДАВЛЕНИИ ЗАРЯДОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, К. И. Камиллов*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

В. Ю. Иванов, А. А. Мухин

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

А. М. Балбашов

*Московский энергетический институт
105835, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 июля 2007 г.

В монокристаллах $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ и $Nd_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ обнаружено изменение электрической поляризации (до 300 мкКл/м²) при подавлении магнитным полем зарядово-упорядоченного антиферромагнитного состояния и переходе в ферромагнитную проводящую фазу ($H_{cr} \sim 65\text{--}80$ кЭ при 4.2 К). Переход сопровождается также скачком намагниченности и магнитострикции. Зависимость знака индуцированной поляризации от полярности электрического поля, в котором происходило предварительное охлаждение образца, свидетельствует о существовании спонтанной электрической поляризации. Эффект является максимальным в $Nd_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ и уменьшается в 5–10 раз в $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ при возрастании толерантного фактора. Обнаруженное явление может быть связано с предсказанными недавно нецентросимметричными структурами в легированных манганитах с $x \sim 0.5$ (см. работу [6]), в которых при зарядовом и орбитальном упорядочении e_g -электроны локализуются не на одном из ионов марганца, а распределены между соседними ионами, образуя упорядоченную полярную димерную структуру.

PACS: 75.80.+q

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведется интенсивный поиск новых оксидных соединений, называемых мультиферроиками, обладающих магнитным, электрическим, а также в ряде случаев и эластическим упорядочением, изучение которых не только представляет фундаментальный интерес, но и перспективно для практических приложений [1–4].

Недавние исследования редкоземельных мультиферроиков показали, что в них наблюдаются новые необычные механизмы возникновения сильных магнитоэлектрических взаимодействий. В частности, в

редкоземельных манганитах $RMnO_3$ ($R = Gd, Dy, Tb$), которые принадлежат к ромбически искаженной структуре перовскита (пространственная группа $Pbnm$) и являются ниже $T_N \approx 40$ К нецентросимметричными антиферромагнетиками, возникает электрическая поляризация при перестройке несовершенной модулированной структуры [5].

Еще более экзотический механизм возникновения спонтанной электрической поляризации может реализовываться согласно данным работы [6] в редкоземельных манганитах наполовину допированных двухвалентными ионами Ca^{2+} , Si^{2+} . В этих соединениях вблизи $x = 0.5$ возможно образование особого типа зарядово-орбитального упорядочения, для которого в отличие от обычного упорядоче-

*E-mail: kadamts@plms.phys.msu.ru

ния CE -типа возникает структура с несимметричным распределением e_g -электронов между соседними ионами Mn, что приводит к возникновению электрического дипольного момента [6]. В частности, такая возможность рассматривалась в работе [6] для соединений $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, в которых наблюдались диэлектрические аномалии при $x \sim 0.3$ [7], а при $x = 0.4$ обнаружен новый тип зарядового упорядочения с локализацией e_g -электронов в центре связи Mn–O–Mn (зинеровский полярон) [8]. В этих системах допускалась также возможность возникновения более сложных структур с нецентросимметричным распределением e_g -электронов между ионами Mn (димерно-упорядоченная структура) с отличным от нуля дипольным моментом. При таком характере зарядового упорядочения исчезает центр симметрии системы и становится возможным появление спонтанной электрической поляризации.

Экспериментальные работы по обнаружению спонтанной электрической поляризации в редкоземельных допированных манганитах в настоящее время только начинаются. Недавно [9] впервые в соединении $\text{Gd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ экспериментально наблюдалось скачкообразное изменение электрической поляризации при подавлении зарядового упорядочения сильным магнитным полем (около 100 кЭ) и фазовом переходе в ферромагнитное проводящее состояние. Знак индуцированной поляризации коррелировал со знаком электрического поля, в котором проводилось охлаждение кристалла, что указывает на существование спонтанной электрической поляризации в этом соединении в состоянии зарядово-орбитального упорядочения, связанного с указанным выше механизмом.

Представляло интерес провести исследования возможности существования подобных магнитоэлектрических явлений, связанных со спонтанной электрической поляризацией, в других допированных манганитах типа $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, что и было одной из целей данной работы.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ были выращены методом зонной плавки с оптическим нагревом. Проведены комплексные исследования магнитных, магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств в сильных магнитных полях до 300 кЭ в интервале температур 4.2–300 К. Намагниченность измерялась как с помощью вибрационного магнетометра

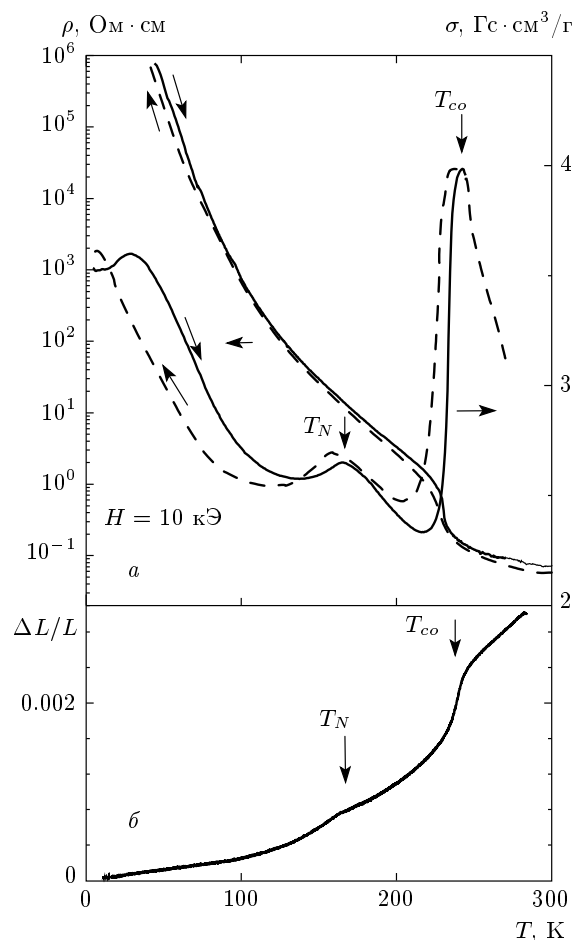


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 10 кЭ, а также электросопротивления (а) и теплового расширения (б) кристаллов $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$. Вертикальными стрелками отмечены температуры зарядового (T_{co}) и антиферромагнитного (T_N) упорядочения

в статических магнитных полях до 14 кЭ, так и индукционным методом в импульсных полях до 300 кЭ. Магнитострикция измерялась также в импульсных полях с использованием контактных пьезоэлектрических датчиков. Электрическая поляризация измерялась двумя методами: а) путем измерения пьезоэлектрического тока при изменении температуры после предварительного охлаждения образца в электрическом поле и б) с помощью измерения электрического заряда, индуцированного импульсным магнитным полем, на образце. Первый метод, однако, оказался малоприменимым для измерения исследуемых манганитов из-за роста их электропроводности с повышением температуры. Поэтому измерения поляризации в данной работе

проводились вторым методом, характеризуемым короткими временами измерений и являющимся более адекватным для исследуемых систем. Сущность этого метода состоит в следующем. На грани исследуемого образца, перпендикулярные направлению измеряемой поляризации, наклеиваются электроды из эпоксидной смолы с проводящим наполнителем или из серебряной пасты. Электроды подключались коаксиальным кабелем к электрометру с входным сопротивлением (10^{11} – 10^{12}) Ом. В качестве электрометра использовались катодные повторители на электрометрических лампах ЭМ-8, ЭМ-12. При измерении малых величин индуцированной магнитным полем поляризации $\Delta P(H)$ использовался триаксиальный кабель с двойным экраном, причем средний экран подключался к выходу электрометра. Это стандартный прием, используемый для понижения входной емкости и повышения зарядовой чувствительности электрометров. Поскольку эффективное входное сопротивление R_{eff} электрометра определяется сопротивлением образца и входным сопротивлением электрометра (параллельное включение), а эффективная входная емкость C_{eff} является суммой емкости образца, емкости кабеля и входной емкости электрометра, то для получения неискаженной зависимости поляризации $\Delta P(H)$ необходимо выполнение соотношения $\tau = R_{eff}C_{eff} \gg \tau_{imp}$, где τ_{imp} — длительность импульса магнитного поля (порядка 10^{-2} с). В наших экспериментах в зависимости от проводимости образцов это соотношение выполнялось в пределах (10^2 – 10^3). Необходимо отметить, что описанная методика позволяет измерять не спонтанную поляризацию, а только ее изменение $\Delta P(H)$, индуцированное магнитным полем. При этом калибровка установки с использованием известного образца (Cr_2O_3) и учет геометрических размеров исследуемого образца позволяют определять абсолютные значения поляризации $\Delta P(H)$.

Из-за наличия двойниковой структуры в исследованных образцах измерения вдоль определенных кристаллографических направлений не представлялись возможными и проводились либо вдоль оси роста, либо перпендикулярно ей, давая близкие результаты.

Ранее было показано, что в системах $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.4$ с понижением температуры происходит зарядовое упорядочение ($T_{co} = 220$ – 240 К), затем антиферромагнитное упорядочение ($T_N = 150$ – 170 К) [10, 11].

В этих соединениях изучались также индуцированные сильным магнитным полем фазовые

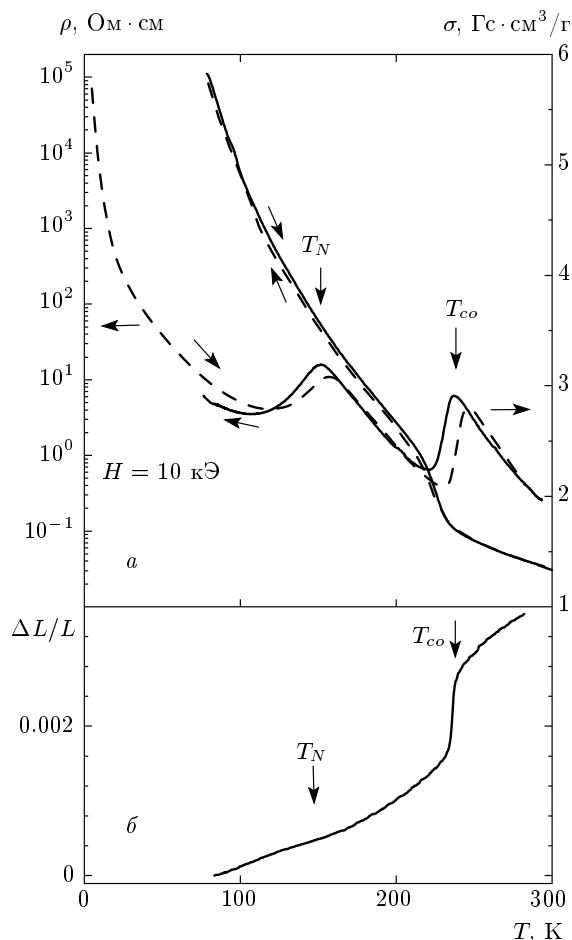


Рис. 2. Температурные зависимости намагнитченности в магнитном поле 10 кЭ, а также электросопротивления (а) и теплового расширения (б) кристаллов $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$. Вертикальными стрелками отмечены температуры зарядового (T_{co}) и антиферромагнитного (T_N) упорядочения

переходы диэлектрик–металл, которые, как было показано в работе [9], связаны с подавлением зарядового упорядочения и возникновением колоссального отрицательного магнитосопротивления. На рис. 1а приведены температурные зависимости электрического сопротивления в отсутствие магнитного поля и намагнитченности в фиксированном поле 10 кЭ для $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, в ходе которых наблюдаются аномалии при температуре зарядового упорядочения $T_{co} \approx 220$ К и температуре Нееля $T_N = 170$ К. Возрастание намагнитченности в области низких температур связано с парамагнитным вкладом от редкоземельных элементов в скошенном антиферромагнитном состоянии, в котором кристалл остается изолятором. Подобная

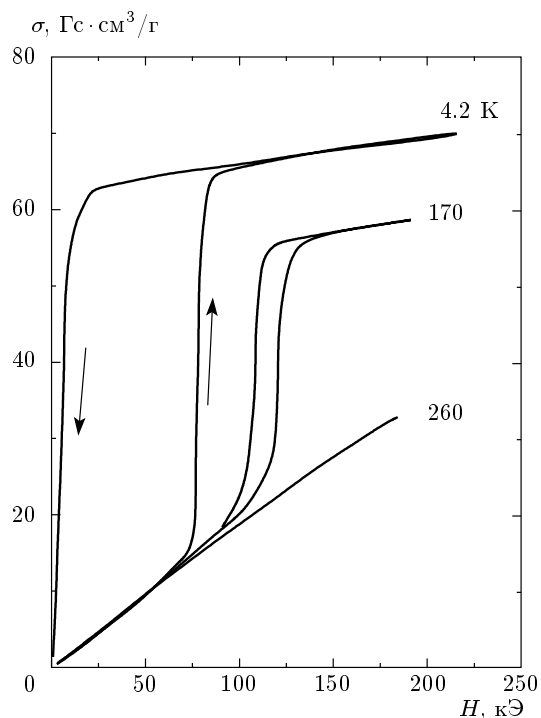


Рис. 3. Зависимости от магнитного поля намагниченности $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, скачки на которых связаны с подавлением зарядового упорядочения и переходом в ферромагнитную фазу

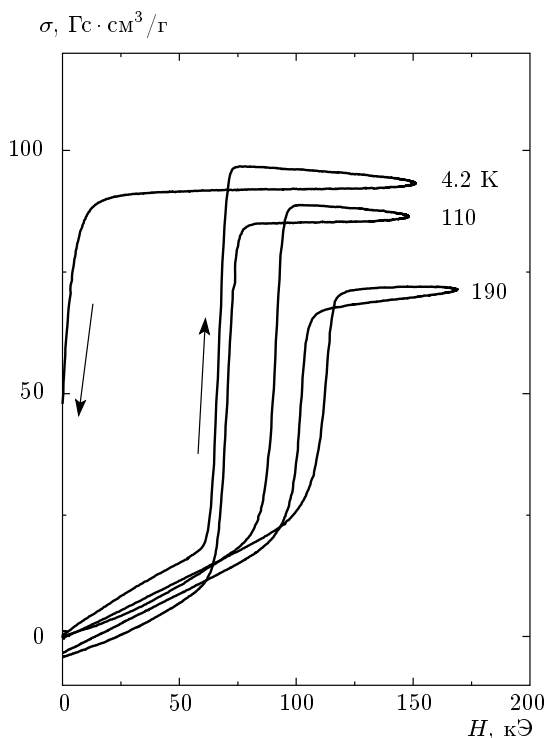


Рис. 4. Кривые намагничивания $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, иллюстрирующие переход в ферромагнитное состояние

картина спонтанных фазовых переходов и температурного поведения электрического сопротивления и намагниченности в фиксированном поле наблюдается и для системы $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (рис. 2а). На температурных зависимостях теплового расширения в кристаллах $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (рис. 1б) и $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (рис. 2б) наблюдались отчетливые аномалии при температуре зарядового упорядочения, которые хорошо коррелируют с данными по намагниченности и сопротивлению.

При подавлении магнитным полем зарядового и орбитального упорядочения в этих соединениях на кривых намагниченности для $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ наблюдались, в согласии с работами [12, 13], скачки при $H_{cr} \approx 75$ кЭ и $H_{cr} \approx 70$ кЭ при $T = 4.2$ К (рис. 3, 4), при которых в работе [10] наблюдалось колоссальное магнитосопротивление. В этих соединениях при тех же переходах наблюдались также скачки магнитострикции при $H = H_{cr}$ [12,13]. Величины пороговых полей, полученных из измерений намагниченности, магнитострикции, хорошо согласуются между собой и со значениями пороговых полей, в которых наблюдалось колоссальное магнитосопротивление [10].

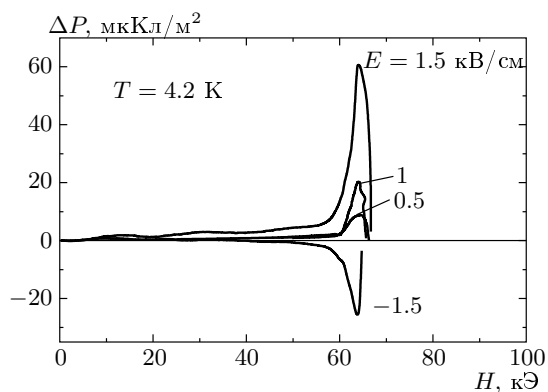


Рис. 5. Полевые зависимости поляризации монокристалла $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ при $T = 4.2$ К, измеренные после предварительного охлаждения в электрическом поле E ($E = 1.5, 1.0, 0.5, -1.5$ кВ/см)

Принципиально новым результатом, полученным в данной работе, является обнаружение резкого изменения электрической поляризации в $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ соответственно в критических полях $H_{cr} \approx 65$ кЭ и $H_{cr} \approx 80$ кЭ ($T = 4.2$ К), при подавлении магнитным полем

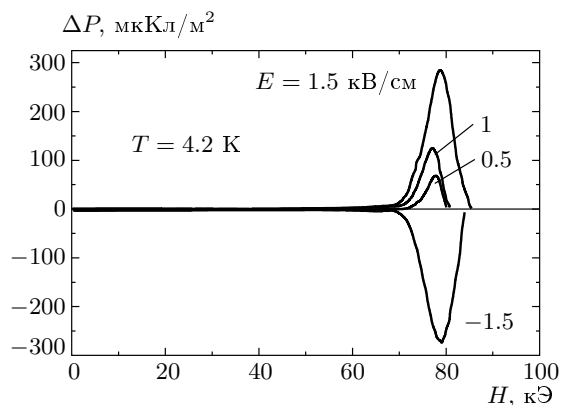


Рис. 6. Полевые зависимости поляризации монокристалла $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ при $T = 4.2$ К, измеренные после предварительного охлаждения в электрическом поле E ($E = 1.5, 1.0, 0.5, -1.5$ кВ/см)

зарядового упорядоченного состояния и переходе в ферромагнитную фазу (рис. 5, 6). Знак наблюдаемой электрической поляризации, индуцированной магнитным полем, зависит от полярности электрического поля, в котором происходило предварительное охлаждение образца, что указывает на существование спонтанной электрической поляризации при $H < H_{cr}$, изменение которой проявляется при подавлении зарядового упорядочения в критическом поле (см. кривые при $E = 1.5$ кВ/см на рис. 5 и 6). Наблюдаемое после скачкообразного возрастания абсолютной величины поляризации $|\Delta P|$ при $H \approx H_{cr}$ ее последующее резкое уменьшение связано с тем, что в силу специфики используемой методики при переходе кристалла из диэлектрического состояния в проводящее происходит утечка через образец индуцированного заряда с металлизированных обкладок, приложенных к образцу.

Обнаруженная электрическая поляризация ассоциируется с предсказанными недавно в работе [6] новыми нецентросимметричными структурами в замещенных манганитах ($x \sim 0.5$), обладающими электрическим дипольным магнитным моментом, в которых при зарядовом и орбитальном упорядочении e_g -электроны не локализуются на одном из ионов марганца, а распределены между соседними ионами, образуя упорядоченную димерную структуру.

Зависимости величины электрической поляризации, индуцированной магнитным полем, от величины электрического поля, в котором предварительно охлаждался образец, приведены для $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ на рис. 6. Индуцированное изменение поляризации является максимальным

в $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ и уменьшается в 5–10 раз в соединении $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, обладающем большим толерантным фактором. Это может быть связано с большей величиной роста проводимости $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ в магнитном поле, что, как отмечено выше, вызывает утечку заряда и препятствует проявлению спонтанной электрической поляризации.

Таким образом, проведенные нами исследования позволили установить, что в кристаллах $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ антиферромагнитное зарядово упорядоченное состояние является сегнетоэлектрическим, в котором e_g -электроны могут, согласно работе [6], локализоваться не на одном из ионов марганца, а распределяться между соседними ионами, образуя упорядоченную полярную димерную структуру. Подавление этой структуры магнитным полем и последующий переход в ферромагнитное проводящее состояние сопровождаются скачками намагниченности, проводимости и электрической поляризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-17192-а, 04-02-81046-Bel2004).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishiraka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
2. T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
3. А. М. Кадомцева, С. С. Кротов, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, *ФНТ* **32**, 933 (2006).
4. A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Huwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, and Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).
5. M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jones, C. Broholm, J. Scheter, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheng, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
6. D. V. Efremov, J. van den Brink, and D. I. Khomskii, *Nature Mater.* **3**, 853 (2004).
7. S. Mercome, A. Wahl, A. Pautrat, M. Pollet, C. Simon, and R. S. Freitas, *Phys. Rev. B* **69**, 174433 (2004); J. F. Mitchell and O. Schiffer, *Phys. Rev. B* **72**, 144429 (2005).

8. A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernandez-Diaz, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 097205 (2002).
9. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, А. М. Балбашов, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 668 (2005).
10. Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B53**, 1689 (1996).
11. T. Vogt, A. K. Cheetham, R. Mahendiram, A. K. Raychadhuri, R. Manesh, and C. N. Rao, *Phys. Rev.* **B54**, 15303 (1996).
12. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, К. И. Камиллов, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Балбашов, *ФТТ* **46**, 2148 (2004).
13. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, К. И. Камиллов, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Балбашов, *ФТТ* **43**, 1472 (2001).