

03,06

Магнитоэлектрический эффект в парамагнитной области в $Gd_{0.15}Mn_{0.85}Se$

© С.С. Аплеснин^{1,2}, В.В. Кретинин², О.Б. Бегишева^{2,¶}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского, обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

¶ E-mail: fisenko_o@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 марта 2019 г.

В окончательной редакции 19 марта 2019 г.

Принята к публикации 19 марта 2019 г.

В области концентрации протекания в твердом растворе $Gd_xMn_{1-x}Se$ измерена электрическая поляризация без поля и в магнитном поле 12 кОе в интервале температур 80–380 К. Для состава с $x = 0.15$ найден гистерезис поляризации и зависимость остаточной поляризации от магнитного поля и температуры. Гистерезис объясняется в модели миграционной поляризации и магнитоэлектрический эффект в модели Максвелла–Вагнера.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, миграционная поляризация, гистерезис, поляризация.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47965.427

1. Введение

Материалы, в которых проявляется взаимосвязь магнитных и электрических свойств [1,2], магнитоэлектрики и мультиферроики [3,4], представляют интерес и с фундаментальной, и с прикладной точки зрения. Особую ценность представляют материалы с магнитоэлектрическими свойствами в области комнатных температур и выше в связи с практическим применением в микроэлектронике для записи и хранения информации. К таким изученным материалам относится, например, феррит висмута $BiFeO_3$ [5,6]. Ферроэлектрический момент в этих соединениях вызван смещением ионов. Электрическая поляризация возникает также при перераспределении электронов между катионами ионов железа, расположенными в разных кристаллических позициях, например в $LuFe_2O_4$ [7].

В электрически неоднородных системах эффект Максвелла–Вагнера [8] и контактные эффекты могут привести к гигантским значениям диэлектрической проницаемости и к зависимости диэлектрической проницаемости от магнитного поля в результате тензорного характера взаимодействия и смешивания продольных и поперечных компонент проводимости [9]. Электрически неоднородную систему можно получить синтезируя изоструктурные соединения с разной величиной проводимости. Например, $MnSe$ полупроводник со щелью в спектре электронных возбуждений 2 eV имеет ГЦК решетку [10]. Исходный селенид гадолиния относится к вырожденным полуметаллам [11]. Соединение имеет кубическую кристаллическую структуру типа каменной соли и антиферромагнитную структуру 2-го типа упорядочения с температурой Нееля $T_N = 63$ К [11]. При

замещении марганца гадолинием образуются области с повышенной проводимостью и с зарядовой щелью между ионами марганца и гадолиния. Носители заряда — решеточные поляроны пиннингуются на границе ионов $Mn-Gd$ с образованием локальной решеточной деформацией и электрической поляризации. В результате диэлектрическими свойствами можно управлять электрическим и магнитным полями.

Цель данной работы — установить вклад в магнитоэлектрическую связь за счет миграционной поляризации электронов и эффекта Максвелла–Вагнера в спин-неупорядоченной области в твердом растворе $Gd_xMn_{1-x}Se$.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Замещение ионами гадолиния исследуем для двух концентраций: $x = 0.15$ меньше концентрации протекания $x_c = 0.17$ для ГЦК-решетки и $x = 0.2$. Во втором случае ковалентные связи $Gd-Gd$ пронизывают всю решетку и передача электрического заряда проходит через всю решетку по этим связям. Твердый раствор $Gd_xMn_{1-x}Se$ получен методом твердофазной реакции, описанной в работе [12], из порошков исходных соединений в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи.

Определение фазового состава и кристаллической структуры образца проведено при 300 К на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием CuK_{α} -излучения. Данные рентгеноструктурного анализа показали [13], что синтезированное соединения обладают гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой типа $NaCl$.

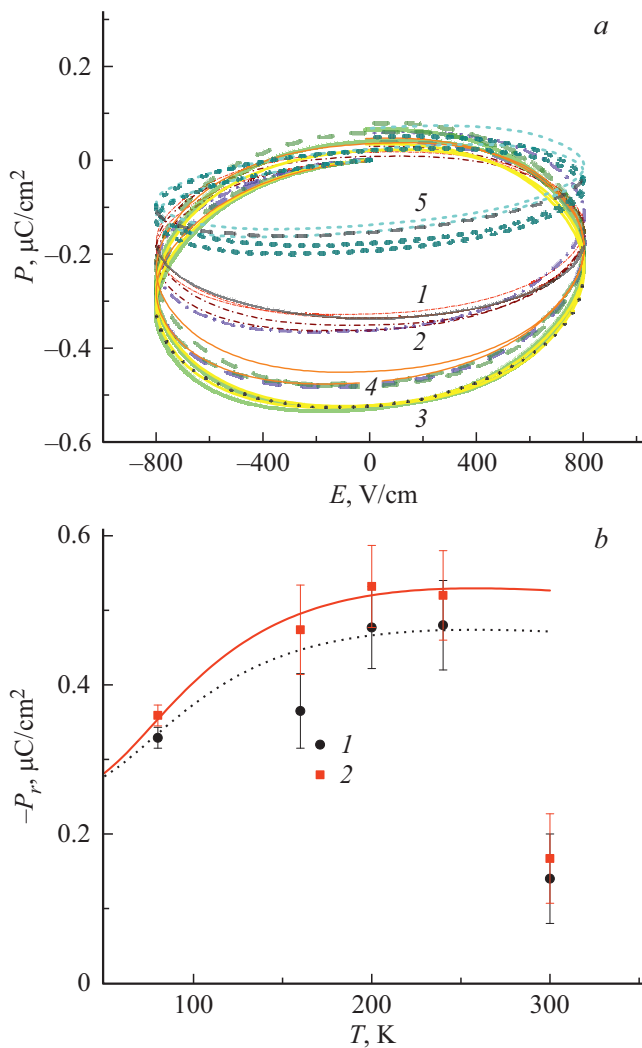


Рис. 1. Электрическая поляризация в $\text{Gd}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{Se}$ от внешнего электрического поля на частоте $\nu = 3 \text{ mHz}$, первый и третий цикл без поля и в магнитном поле $H = 12 \text{ kOe}$ при температурах $T = 80 \text{ K}$ (1), 160 K (2), 200 K (3), 240 K (4), 300 K (5) и теоретические расчеты из выражения (8) (сплошные линии) (a). Остаточная поляризация от температуры в полях $H = 0$ (1), 12 kOe (2), и в модели полярона $P_r = V/T \exp(-E_a/k_B T)$ (сплошные линии) (b).

Электрическая поляризация измерена в квазистатическом электрическом поле на частоте $\nu = 3 \text{ mHz}$ без магнитного поля и в магнитном поле $H = 12 \text{ kOe}$ (рис. 1). При одной температуре проводилось три цикла измерения $P(E)$. С ростом количества циклов петля гистерезиса смещается на 5–7% вверх по оси поляризации, в магнитном поле ширина гистерезиса возрастает на 10–30%. Остаточная поляризация (рис. 1, b) монотонно возрастает и достигает максимума при $T = 200 \text{ K}$ и исчезает выше 330 K .

Во внешнем постоянном электрическом поле поляризация линейно растет со временем (рис. 2) и хорошо описывается электронной миграционной поляризуемостью $P = jt = \sigma Et$, где σ — проводимость до-

мена с удельным сопротивлением $\rho = 2\text{--}6 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, которое падает с ростом температуры. После выключения поля поляризация логарифмически уменьшается $P = P_0 - \nu \log t$, где ν — скорость релаксации, P_0 — наведенная поляризация. Эта зависимость характерна для спиновых и дипольных стекол, в которых после охлаждения в магнитном или электрическом поле намагниченность (поляризация) уменьшается по логарифмическому закону [14]. В магнитном поле скорость роста электрической поляризации увеличивается (рис. 2).

Для состава с $x = 0.2$ электрическая поляризация (рис. 3) линейно растет с увеличением внешнего электрического поля, гистерезис отсутствует. Диэлектриче-

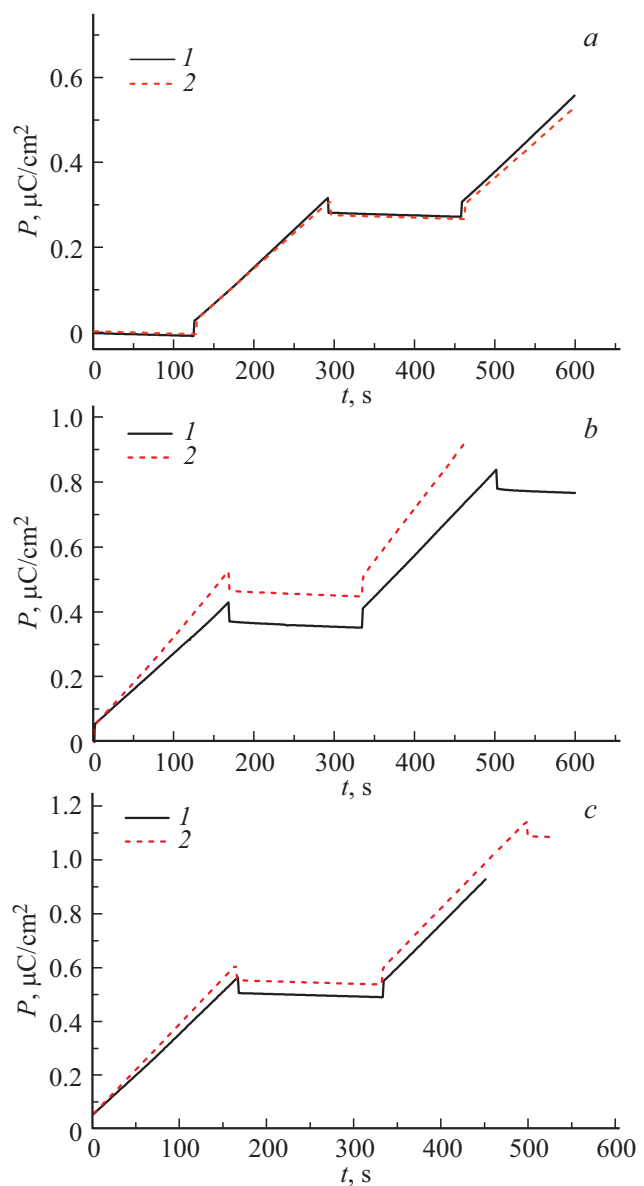


Рис. 2. Электрическая поляризация в $\text{Gd}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{Se}$ при включении и выключении внешнего электрического поля $E = 800 \text{ V/cm}$ от времени в магнитном поле $H = 0$ (1), $H = 12 \text{ kOe}$ (2) при температурах $T = 80 \text{ K}$ (a), 160 K (b), 250 K (c).

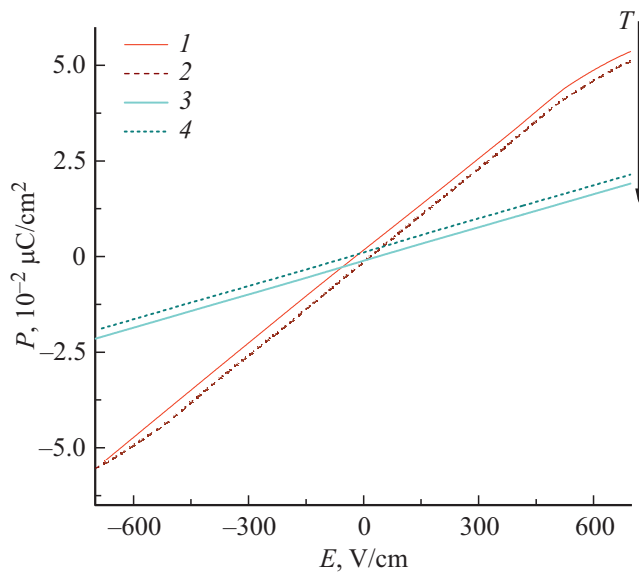


Рис. 3. Электрическая поляризация в $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ от внешнего электрического поля на частоте $= 3$ мГц без поля и в магнитном поле $H = 12$ кОе при $T = 80, 160, 200, 240, 300$ К.

ская восприимчивость в постоянном электрическом поле $\chi = P/\epsilon_0 E$ не зависит от температуры до 200 К, что характерно для материалов с электронным типом поляризации. Ниже $T = 200$ К восприимчивость уменьшается в магнитном поле на 1–2%, выше 240 К диэлектрическая восприимчивость возрастает на 3–5% в магнитном поле.

3. Модель

Трехвалентный селенид гадолиния согласно теоретическим расчетам LSDA + U [15] является металлом, зона проводимости которого обусловлена $5d$ -электронами, верхняя хабардовская подзона $4f$ -электронов находится на 2 eV выше уровня Ферми. Ширина зоны проводимости составляет 8 eV. Замещение двухвалентного марганца трехвалентными ионами гадолиния приводит к электронному допированию и к вырождению t_{2g} электронных состояний, которое снимается электрон-фононным и спин-орбитальным взаимодействием. Тип носителей тока в MnSe — дырки, которые взаимодействуют с оптическими модами колебаний и образуют решеточные поляроны. Ниже $T = 330$ К меняется тип проводимости от зонного к перескоковому типу [13]. При понижении температуры (ниже температуры Дебая $\theta = 250$ К) поляроны закрепляются на зарядовой щели между ионами Mn–Gd в интервале температур 200–250 К, и при дальнейшем уменьшении температуры сопротивление практически не меняется. Пиннингование поляронов вызывает деформацию решетки с понижением симметрии.

Гистерезис и линейная зависимость поляризации от времени в постоянном внешнем электрическом поле вызваны накоплением носителей тока на границе ионов марганца, окружающих ионы гадолиния. Миграционная

поляризация от поля выражается через проводимость:

$$P(E) = \int j dt = \int \sigma E_0 \sin(\omega t) dt = \sigma^2 \sqrt{E_0^2 - E^2} / \omega, \quad (1)$$

где ω — частота внешнего электрического поля, E_0 — амплитуда поля. Остаточная поляризация $P_r = 2\sigma E_0/\omega$ определяется накоплением зарядов на интерфейсе за время, равное полупериоду $t = T/2$. Общая поляризация определяется в виде

$$P = P_r + \sigma^2 \sqrt{E_0^2 - E^2} / \omega + \int j_l dt, \quad (2)$$

где j_l — ток утечки. Экспериментальные данные $P(E)$ на рис. 1, а хорошо описываются функцией (2) с двумя подгонными параметрами: проводимость нанобласти GdSe и ток утечки с интерфейса Gd–Mn. Температурное поведение проводимости обусловлено изменением подвижности решеточных поляронов. До 250 К можно пренебречь изменением концентрации носителей тока от температуры, и остаточная поляризация удовлетворительно описывается соотношением

$$P_r = 2en\mu E_0/\omega = B/T \exp(-E_a/k_B T), \quad (3)$$

где n — концентрация носителей тока, E_a — энергия активации. Поляризация на рис. 3 удовлетворительно описывается выражением (3) с $E_a = 0.022$ eV, значение которой согласуется со связанными оптической и акустической модами колебаний $\omega = 192$ см⁻¹ [16]. Выше 250 К электронная плотность в окрестности ионов Mn–Gd уменьшается, возможно, с исчезновением упругих напряжений на границе Mn–Gd. Для состава с $x = 0.2$ зарядовая щель на канале Gd–Gd ионов отсутствует.

4. Заключение

В твердом растворе $Gd_{0.15}Mn_{0.85}Se$ обнаружен гистерезис электрической поляризации и остаточная поляризация, которая растет при нагревании и исчезает выше критической температуры. Выше концентрации протекания ионов гадолиния в ГЦК-решетке гистерезис отсутствует. Остаточная поляризация связана с накоплением носителей заряда на границе ионов марганца и гадолиния, которая зависит от подвижности поляронов с перескоковым механизмом проводимости. В магнитном поле изменение поляризации связано с эффектом Максвелла–Вагнера и делокализация электронов приводит к исчезновению остаточной поляризации.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта

№ 18-42-240001: „Инверсия знака компонент магнитоэлектрического тензора по температуре в пленках висмутового феррита граната замещенного неодимом“; грантом МК 591.2019.2 и госзаданием № 3.5743.2017/6.7.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759, (2006).
- [2] R.J. Zeches, M.D. Rossell, J.X. Zhang, A.J. Hatt, Q. He, C.H. Yang. *Science* **326**, 977 (2009).
- [3] A.N. Spaldin, S.-W. Cheong. *Phys. Today* **63**, 38 (2010).
- [4] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 593 (2012).
- [5] J.C. Yang, Q. He, S.J. Suresha, C.Y. Kuo, C.Y. Peng, R.C. Haislmaier, M.A. Motyka. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 247606 (2012).
- [6] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **179**, 897 (2009).
- [7] T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai, N. Ikeda. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117602 (2013).
- [8] J.C. Maxwell. *Treatise on Electricity and Magnetism*. 3rd ed. Dover, N. Y. (1991).
- [9] G. Catalan. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 102902 (2006).
- [10] M. Prasad, A.K. Pandit, T.H. Ansari, R.A. Singh. *Mater. Chem. Phys.* **30**, 13 (1991).
- [11] M.M.R. Costa, M.J.M. de Almeida, W.J. Nuttall, W.G. Stirling, C.C. Tang, J.B. Forsyth, M.J. Cooper. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2425 (1996).
- [12] S. Aplesnin, A. Galyas, O. Demidenko, G. Makovetskii, A. Panasevich, K. Yanushkevich. *Acta Phys. Pol. A* **127**, 371 (2015).
- [13] О.Б. Романова, С.С. Аплеснин, А.М. Харьков, А.Н. Масюгин, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **59**, 1290 (2017).
- [14] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук. *УФН* **146**, 459 (1985).
- [15] D.B. Ghosh, M. De, S.K. De. *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 7095 (2003).
- [16] A. Milutinovic, Z.V. Popovic, N. Tomic, S. Devic. *Mater. Sci. Forum* **229**, 453 (2004).

Редактор Т.Н. Василевская