

Исследование EuMn_2O_5 с помощью μSR -метода

С. И. Воробьев¹⁾, Е. И. Головенчиц⁺, В. П. Коптев, Е. Н. Комаров, С. А. Котов, В. А. Санина⁺, Г. В. Щербаков

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, 188300 Ленинградская область, г. Гатчина, Россия

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 26 марта 2010 г.

С помощью мюонного метода (μSR -метода) проведено исследование магнитных свойств мультиферроика EuMn_2O_5 (из набора монокристаллов и керамики) в области температур 10–300 К. Ниже температуры магнитного упорядочения $T_N = 40$ К обнаружены эффект потери поляризации мюонов и влияние на него внешнего магнитного поля. Оба явления можно объяснить включением дополнительного канала деполяризации мюонов из-за образования мюония в среде с пониженной плотностью электронов за счет процесса зарядового расслоения (перераспределения электронной плотности при фазовом переходе). Обнаружено явление “памяти” при воздействии на образец внешнего магнитного поля; время релаксации “памяти” зависит от размера структурных единиц образцов (монокристаллов или зерен керамики).

Мультиферроики являются перспективными материалами для производства элементов устройств, преобразующих магнитные сигналы в электрические. Такая возможность обусловлена большим магнитоэлектрическим эффектом, обнаруженным для ряда соединений. К такому классу веществ относятся, в частности, манганиты типа RMn_2O_5 (R – металл редкоземельной группы элементов), в которых имеет место сосуществование антиферромагнитного (AFM) и ферроэлектрического (FE) упорядочения при низких температурах [1, 2]. Их кристаллическая структура соответствует орторомбическому типу решетки и исследована, например, в [3].

В большинстве своем манганиты RMn_2O_5 имеют три магнитные подсистемы (R^{3+} ; Mn^{3+} и Mn^{4+}). Одним из исключений является соединение EuMn_2O_5 , в котором ион Eu^{3+} является немагнитным в основном состоянии, и его магнитные свойства определяются состояниями только ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . При высоких температурах образец является парамагнетиком. При температуре Нееля $T_N = 40$ К происходит упорядочение ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} и устанавливается дальний магнитный порядок. При этом появляется эффект магнитного рассеяния нейтронов [4] и одновременно со слабой аномалией магнитной восприимчивости χ [5] имеет место резкий пик в поведении диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при температуре $T_{\text{FE1}} = 35$ К, близкой к температуре Нееля [1, 5, 6]. В этой области наблюдается также сдвиг спектра рамановского рассеяния [7]. Было установлено, что причина этих явлений – ферроэлектрический переход, стимулированный установлением дальнего магнитного порядка при температуре $T_N = 40$ К, в

результате чего имеет место дополнительное искажение положений ионов Mn^{3+} вдоль a -оси. Следующий фазовый переход происходит при температуре $T_{\text{FE2}} = 22$ К, и он сопровождается подъемом интенсивности магнитного рассеяния нейтронов [4], слабой аномалией магнитной восприимчивости χ [1], резким пиком диэлектрической проницаемости [1, 5, 6] и скачком интенсивности прохождения электромагнитного излучения миллиметрового диапазона [6]. Анализ данных показывает, что этот структурный фазовый переход обусловлен поворотом магнитных моментов ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} и сдвигом ионов Mn^{4+} вдоль оси c .

Обнаружена также широкая аномалия в поведении диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в области температур $T = 13$ – 23 К [1, 4–6], которая коррелирует с изломами температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и особенностями магнитного рассеяния нейтронов. Эти эффекты могут свидетельствовать о существовании магнитных и структурных неоднородностей.

Необычные явления найдены и в области более высоких температур (при 100–130 К), но они имеют, по-видимому, другую природу и связаны с существованием ограниченных скоррелированных магнитных областей [5].

Рассмотренные здесь экспериментальные данные демонстрируют сильную корреляцию электрических и магнитных явлений (магнитоэлектрический эффект) и указывают на связь структурных и магнитных свойств.

В представляемой работе с помощью μSR -метода в диапазоне температур 15–140 К проведено сравнительное исследование двух типов образцов EuMn_2O_5 (из монокристаллов и керамики) и обнаружено ка-

¹⁾ e-mail: vsiloa@pnpi.spb.ru

чественное различие их свойств. Измерены временные спектры позитронов распада, и на их основе получены температурные зависимости параметров релаксации поляризации мюона, частот прецессии его спина во внутренних магнитных полях образцов и парциальных вкладов разных мод прецессии в полную асимметрию.

Изучение образцов было выполнено на установке, смонтированной на выходе мюонного канала синхротронного ПИЯФ РАН. Ее подробное описание, методика измерения μ SR-спектров, их обработка и получение параметров релаксации поляризации мюонов, частот прецессии спина мюона во внутренних магнитных полях образцов и относительных вкладов в полную асимметрию распада мюона можно найти в ряде публикаций [8, 9]. Поляризованные μ^+ -мюоны со средним импульсом $p_0 = 90$ МэВ/с и разбросом $\Delta p/p = 0.02$ (FWHM) останавливались в мишени, которая представляла собой либо контейнер с монокристаллами размером $\sim 2-3$ мм, ориентированными случайно относительно направления спина мюона, либо керамический образец, изготовленный методом твердофазного синтеза (диаметром 35 мм и толщиной ~ 5 мм). Образец помещался в криостат, в котором нужная температура в исследуемой области устанавливалась и поддерживалась с точностью ± 0.2 К.

Временные спектры позитронов распада измерены в длинном (~ 10 мкс $\approx 4.5 \cdot \tau_\mu$) и коротком (~ 1.1 мкс) диапазонах с ценами деления каналов 4.9 и 0.8 нс, соответственно, где $\tau_\mu = 2.19711$ мкс – время жизни мюона. Они были описаны выражением

$$N_e(t) = N_0 \cdot \exp(-t/\tau_\mu) \cdot [1 + a_s \cdot G_s(t) + a_b \cdot G_b(t)] + B, \quad (1)$$

где N_0 – нормировочная константа, пропорциональная числу зарегистрированных позитронов; a_s , a_b – вклады в наблюдаемую асимметрию распада мюонов, остановившихся в образце (a_s) и в конструктивных элементах установки (a_b); $G_s(t)$, $G_b(t)$ – соответствующие функции релаксации поляризации; B – вклад фона случайных совпадений.

Параметр a_b определяется из обработки временного спектра, измеренного во внешнем магнитном поле при температуре исследуемого образца ниже температуры Нееля (~ 25 К).

Параметр a_s , в принципе, может зависеть от температуры образца, если по ходу изменения температуры будут включаться дополнительные каналы потери поляризации (например, образование мюония с последующей быстрой деполяризацией).

Как правило, функцию релаксации поляризации можно представить в виде

$$G_s(t) = G_d(t) \cdot G_{st}(t). \quad (2)$$

Такое представление справедливо вне области критических флуктуаций и фазовых переходов. Динамическая функция $G_d(t) = \exp(-\lambda_d \cdot t)$ описывает средние пространственные флуктуации внутренних магнитных полей образца на больших расстояниях (порядка длины диффузии мюона). Вид и параметры статической функции $G_{st}(t)$ определяются структурой образца при данной температуре и, как следствие, распределением магнитных полей в зонах, предпочтительных для локализации мюона после его замедления в образце и завершения процесса его термализации.

Статическая функция релаксации поляризации мюонов для магнетиков ниже температуры T_N перехода РМ \rightarrow АФМ выглядит следующим образом:

$$G_{st}(t) = 1/3 + 2/3 \cdot \cos(\Omega \cdot t) \cdot \exp(-\Delta \cdot t), \quad (3)$$

где $\Omega = 2\pi \cdot F$ – частота прецессии спина мюона в локальном магнитном поле, действующем на мюон; Δ – скорость затухания прецессии, обусловленная разбросом локальных магнитных полей.

Нетрудно видеть, что в предельных случаях $G_{st}(t) = 1$ (в парамагнитном состоянии) либо $G_{st}(t) \approx 1/3$ (если образец находится в магнитоупорядоченном состоянии, и нет других каналов деполяризации) на участке временного спектра $t \gg 1/\Delta$, когда можно пренебречь процессами статической релаксации поляризации.

Из обработки экспериментальных данных во временном интервале $t = (0.6-10)$ мкс, где пренебрежимо мало влияние статических магнитных полей, были найдены скорость динамической релаксации λ_d и величина остаточной асимметрии a_s во всем диапазоне исследуемых температур. При этом начальная асимметрия a_0 была найдена из обработки результатов измерений временных спектров прецессии спина мюона во внешнем магнитном поле при температурах, когда образец находился в парамагнитном состоянии ($T > T_N = 40$ К). Полученные результаты представлены на рис.1 и 2. Для удобства на рис.2 приведена величина a_s/a_0 .

Для обоих образцов наблюдается одинаковое температурное поведение параметра λ_d . Виден резкий пик при температуре $T_N \approx 40$ К, связанный с фазовым переходом парамагнетик–антиферромагнетик (РМ \rightarrow АФМ). Наблюдаются аномалии в поведении λ_d при температурах 30 К (FE1-переход) и 22 К (FE2-переход).

Что касается поведения остаточной асимметрии (рис.2), то она практически не изменяется при температурах выше температуры Нееля ($T_N \approx 40$ К). Но при температурах образцов ниже температуры T_N

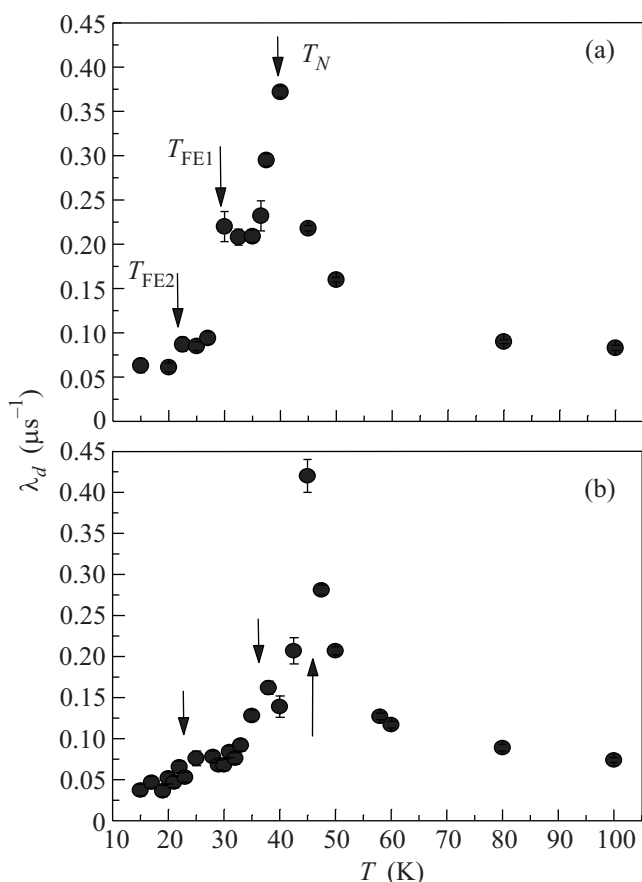


Рис.1. Температурная зависимость динамической релаксации поляризации мюонов: (а) – для образца из монокристаллов; (б) – для керамики; стрелками отмечены аномалии, обсуждаемые в тексте

остаточная асимметрия $a_s/3$ становится значительно меньше $1/3 \cdot a_0$, что указывает на возникновение дополнительного канала деполаризации мюонов, например, на образование в образцах долгоживущего мюония Mu (связанное состояние μ^+e^-). Мюоний быстро деполаризуется, что приводит к потере части наблюдаемой асимметрии. Но для образования такого мюония необходимо изменить электронную (зарядовую) плотность. Зарядовая плотность в узлах, где мюоны “предпочитают” останавливаться, уменьшается. По-видимому, перераспределение зарядовой плотности происходит из-за появления ниже температуры T_N внутреннего магнитного поля [10].

Практически во всем диапазоне исследуемых температур у обоих образцов наблюдается одинаковое поведение остаточной асимметрии. Исключение составляют результаты измерений во внешнем магнитном поле, а также измерения, выполненные после выключения магнитного поля.

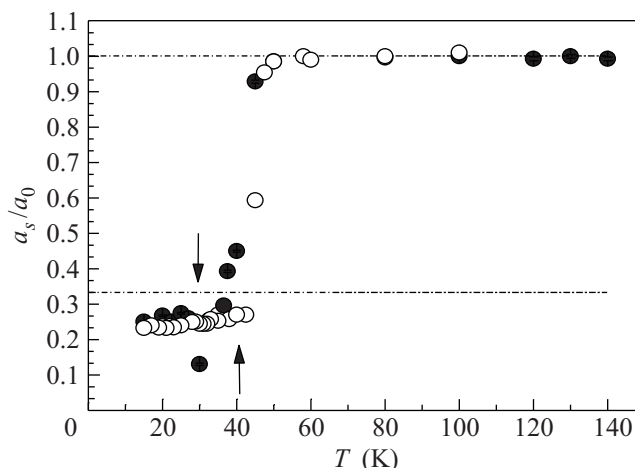


Рис.2. Температурная зависимость относительной остаточной асимметрии a_s/a_0 для образцов из монокристаллов (темные точки) и керамики (светлые точки); стрелками отмечены температуры перехода $T \approx 30$ К (для образца из монокристаллов) и магнитного упорядочения $T_N \approx 40$ К

Включение внешнего однородного поперечного магнитного поля (в точках 25 К для керамики и 30 К для образца из монокристаллов) приводит к существенному изменению остаточной асимметрии (рис.3 и 4). Видимо, внешнее магнитное поле приводит к

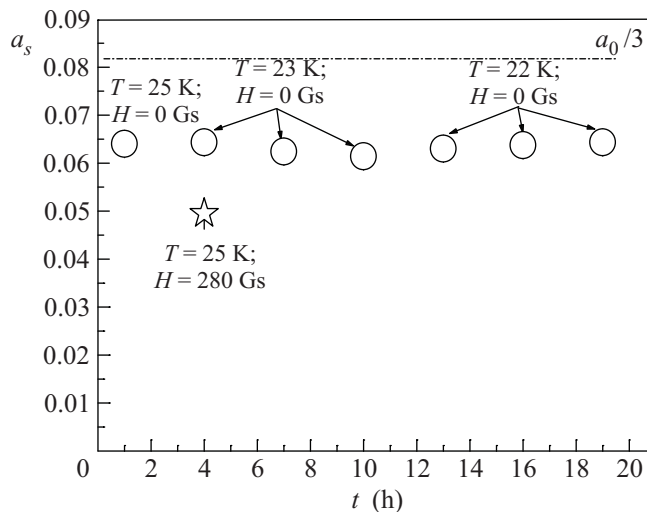


Рис.3. Временная зависимость остаточной асимметрии a_s для образца из керамики. Кружки – в нулевом магнитном поле, звездочка – в поле 280 Гс

перераспределению зарядовой плотности и к усилению канала образования мюония [11].

Наблюдается необычное поведение остаточной асимметрии в момент выключения внешнего магнитного поля. В керамическом образце (рис.3) остаточная асимметрия сравнительно быстро ($t < 10$ мин)

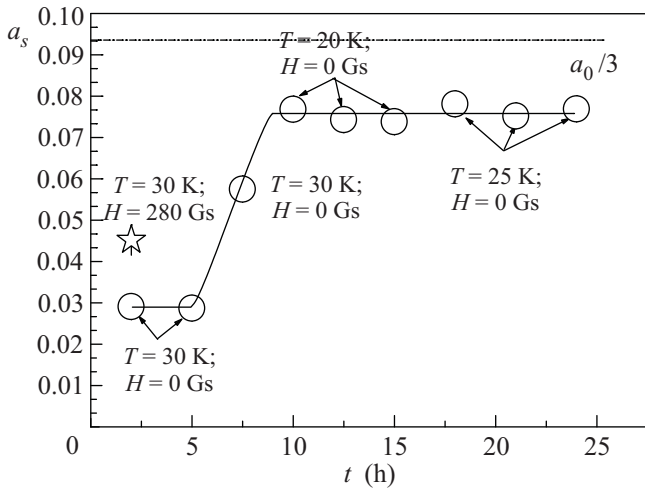


Рис.4. Временная зависимость остаточной асимметрии a_s для образца из монокристаллов

выходит на средний уровень. В случае образца из монокристаллов (рис.4) остаточная асимметрия в момент выключения внешнего магнитного поля уменьшается и очень медленно восстанавливается до уровня, соответствующего значению асимметрии в нулевом магнитном поле (~ 10 ч).

На рис.5 и 6 показана временная эволюция скорости динамической релаксации поляризации λ_d после

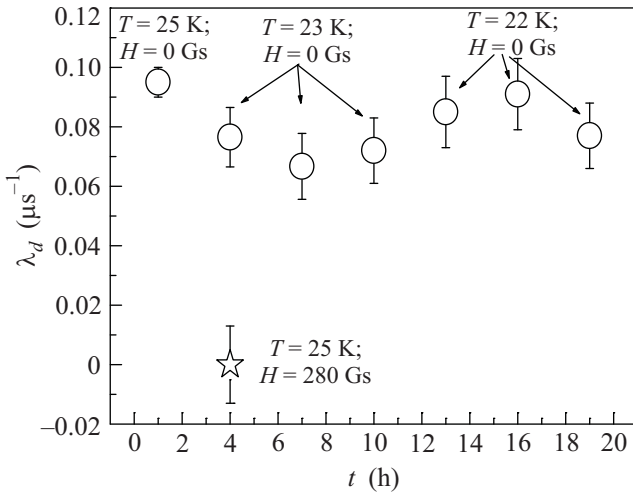


Рис.5. Поведение динамической релаксации поляризации мюонов с течением времени для образца из керамики

ле выключения внешнего магнитного поля. Видно, что λ_d уменьшается при включении внешнего поля (рис.5). После выключения магнитного поля в керамическом образце λ_d практически мгновенно возвращается к среднему значению. Для образца из монокристаллов (рис.6) имеет место значительное уве-

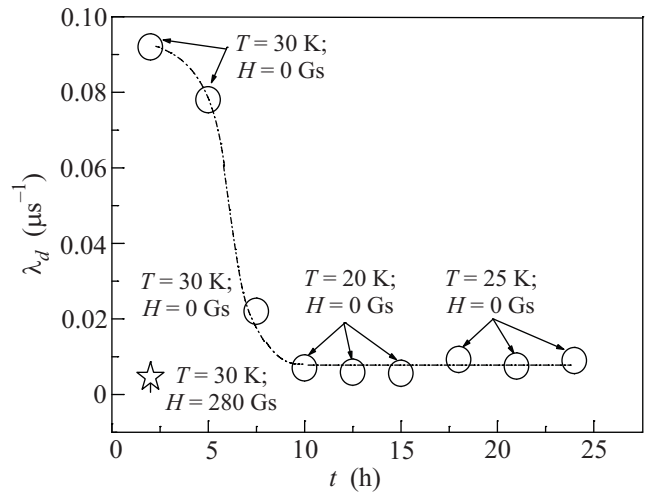


Рис.6. Поведение динамической релаксации поляризации мюонов с течением времени для образца из монокристаллов

личение λ_d в момент выключения внешнего магнитного поля, затем скорость релаксации уменьшается и достигает среднего значения. Таким образом, в образце из монокристаллов в магнитоупорядоченном состоянии существует эффект “памяти” о воздействии на образец внешним магнитным полем. Скорее всего, время релаксации такой “памяти” зависит от размеров кристаллов, из которых состоит образец.

Для керамического образца были выполнены измерения с разным режимом охлаждения образца. В одном случае температура монотонно понижалась от значений парамагнитной области до самых низких температур ($60 \rightarrow 15$ К; светлые точки на рис.7); в

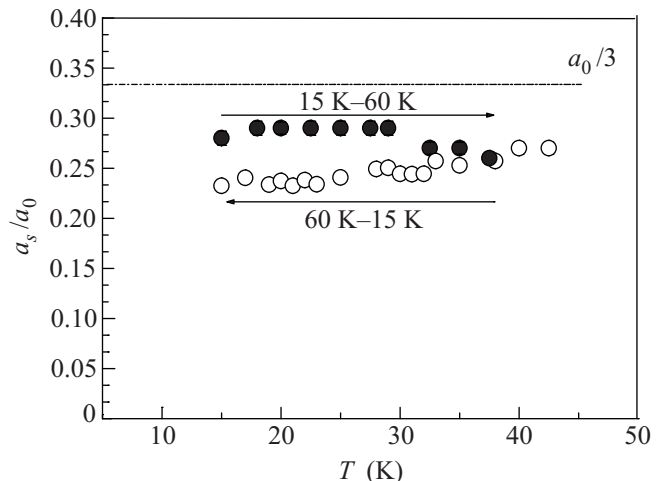


Рис.7. Температурная зависимость относительной остаточной асимметрии a_s/a_0 для образца из керамики, измеренная в двух режимах охлаждения образца. (См. обсуждение деталей в тексте). Стрелками показана последовательность измерений

другом случае сначала быстро (~ 1.5 ч) устанавливалась минимальная температура 15 К, а затем измерения проводились при монотонном росте температуры (15 \rightarrow 60 К, темные точки на рис.7). Как видно (рис.7), остаточная асимметрия зависит от режима охлаждения. Это означает, что структурные свойства образца, возможно, зависят от режима его охлаждения. Следует подчеркнуть, что наблюдаемый эффект не связан со временем термализации образца, так как время набора статистики в каждой точке составляет несколько часов (в каждой темной точке экспозиция была 3 ч, в каждой светлой точке – 8 ч).

Ниже температуры Нееля $T_N \approx 40$ К в образцах появляется дальний магнитный порядок. Наилучшая обработка временных спектров получается при использовании статических функций релаксации в виде

$$a_s \cdot G_{st}(t) = a_1 \cdot [1/3 + 2/3 \cdot \cos(\Omega_1 \cdot t)] \times \exp(-\Delta_1 \cdot t) + a_2 \cdot [1/3 + 2/3 \cdot \cos(\Omega_2 \cdot t)] \cdot \exp(-\Delta_2 \cdot t). \quad (4)$$

Наблюдается прецессия спина мюона с угловыми частотами $\Omega_{1,2} = 2\pi \cdot F_{1,2}$ (рис.8 и 9), раз-

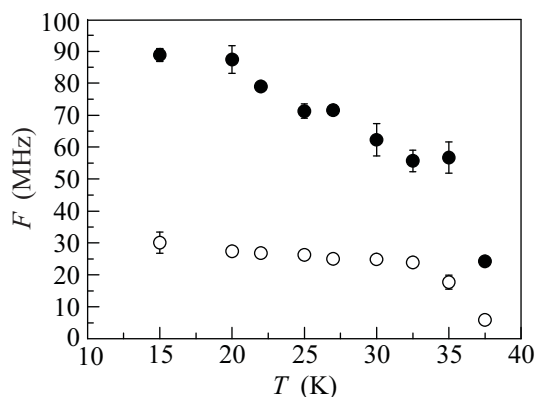


Рис.8. Температурные зависимости частот прецессии F_1 (светлые точки) и F_2 (темные точки) мюона во внутреннем магнитном поле образца из монокристаллов (соответствуют закону Кюри-Вейса: $F_1 = 39 \cdot (1 - T/T_N)^{0.39}$ и $F_2 = 109 \cdot (1 - T/T_N)^{0.39}$)

бросом частот ($\Delta_{1,2}$) и парциальными вкладами $a_{1,2}$ (рис.10 и 11) в наблюдаемую остаточную асимметрию $a_s = a_1 + a_2$ распада мюонов, остановившихся в соответствующих образцах.

Для обоих образцов (монокристаллов и керамики) две частоты ($F_{1,2}$) присутствуют в спектрах во всем температурном интервале ниже температуры T_N , при этом соотношение между их парциальными вкладами практически не изменяется (в пределах ошибок). Соотношение между наблюдаемыми частотами ($F_2/F_1 \approx 3$) сохраняется во всем диапазоне ни-

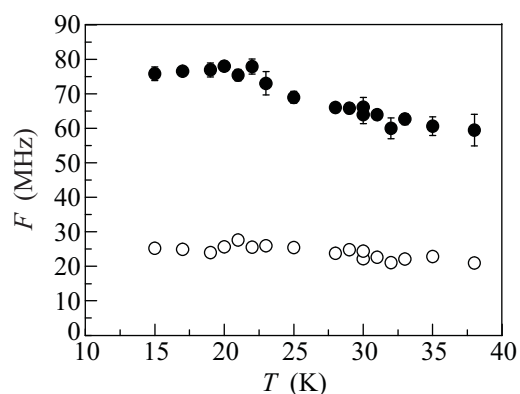


Рис.9. Температурные зависимости частот прецессии F_1 (светлые точки) и F_2 (темные точки) мюона во внутреннем магнитном поле образца из керамики

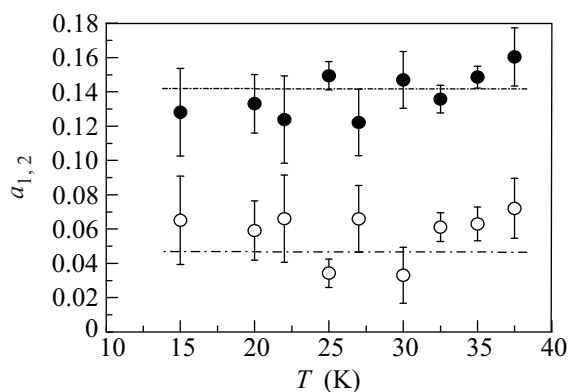


Рис.10. Температурные зависимости парциальных вкладов a_1 (светлые точки) и a_2 (темные точки) в полную асимметрию в области ниже температуры Нееля $T_N = 40$ К (образец из монокристаллов)

же температуры магнитного упорядочения ($T < T_N$). Для образца из монокристаллов виден рост частоты

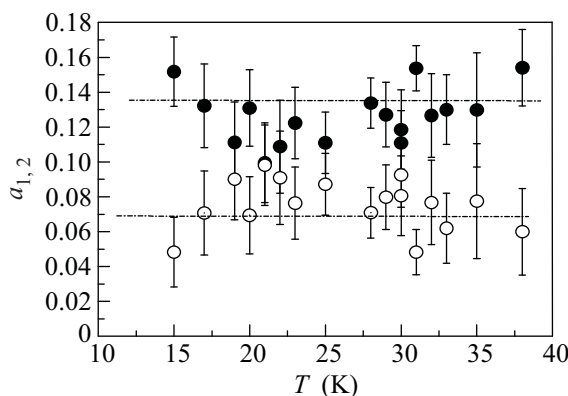


Рис.11. Температурные зависимости парциальных вкладов a_1 (светлые точки) и a_2 (темные точки) в полную асимметрию в области ниже температуры Нееля $T_N = 40$ К (образец из керамики)

по мере уменьшения температуры, который подчиняется закону Кюри-Вейса:

$$F_1 = 39 \cdot (1 - T/T_N)^{0,39} \text{ и } F_2 = 109 \cdot (1 - T/T_N)^{0,39}.$$

Для керамического образца наблюдается более резкий рост частот ($F_{1,2}$) вблизи $T \approx T_N$.

Фазовые переходы в образцах при температурах $T_{FE1} \approx 30$ К и $T_{FE2} \approx 22$ К, проявляющиеся в зависимости $\lambda_d(T)$ (рис.1), практически не сказываются на поведении частот $F_{1,2}$ и парциальных асимметрий $a_{1,2}$.

Выводы. Таким образом, изучение мультиферроика EuMn_2O_5 μSR -методом еще раз продемонстрировало эффективность этого метода при исследовании магнитных материалов. Исследования с помощью μSR -метода двух типов образцов EuMn_2O_5 (из монокристаллов и керамики) обнаружили ряд интересных особенностей данного соединения:

1. В обоих образцах при температурах $T < T_N$, по-видимому, происходит локальное изменение зарядовой плотности, что проявляется в дополнительной деполяризации мюонов.

2. Внешнее магнитное поле, приложенное к исследуемым образцам при $T < T_N$, также приводит к потере поляризации. По-видимому, внешнее магнитное поле приводит к дополнительному перераспределению зарядовой плотности в образцах.

3. В исследованных образцах имеет место эффект "памяти" о воздействии на образцы внешнего магнитного поля. Время релаксации этой "памяти" зависит от размеров структурных единиц (монокристаллов и зерен керамики).

4. Фазовые переходы, наблюдаемые при температурах $T < T_N$, не проявляются в распределении внутренних локальных магнитных полей. Они вид-

ны только в температурной зависимости динамической скорости релаксации $\lambda_d(T)$.

5. Перераспределение электронной плотности происходит в точке фазового перехода при температуре T_N . Возможно, механизм мультиферроичности связан именно с этим явлением.

Интересно дальнейшее исследование таких образцов с различным размером структурных единиц. Интересен также следующий вопрос: существует ли эффект потери поляризации в других манганитах, например RMnO_3 , или это есть особенность соединения RMn_2O_5 с двумя разновалентными ионами марганца.

1. Е. И. Головенчиц, Н. В. Морозов, В. А. Санина, Л. М. Сапожникова, ФТТ **34**, 108 (1992).
2. H. Tsujino and K. Kohn, Solid State Commun. **83**, 639 (1992).
3. P. G. Radaelli and L. C. Chapon, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434213 (2008).
4. V. Polyakov, V. Plakhty, M. Bonnet et al., Physica B **297**, 208 (2001).
5. Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, А. В. Бабинский, ЖЭТФ **112**, 284 (1997).
6. В. А. Санина, Л. М. Сапожникова, Е. И. Головенчиц, Н. В. Морозов, ФТТ **30**, 3015 (1988).
7. A. F. Garsia-Flores, E. Granado, H. Martinho et al., Phys. Rev. B **73**, 104411 (2006).
8. С. Г. Барсов, С. И. Воробьев, В. П. Коптев и др., ПТЭ **50**, № 6, 36 (2007).
9. С. Г. Барсов, С. И. Воробьев, Е. Н. Комаров и др., Препринт ПИЯФ № 2738, Гатчина, 2007.
10. В. А. Санина, Е. И. Головенчиц, В. Г. Залесский, ФТТ **50**, 874 (2008).
11. С. Г. Барсов, С. И. Воробьев, Е. И. Головенчиц и др., Сообщение ПИЯФ № 2826, Гатчина, 2009.