## PACS: 64.75.+g, 71.27.+a, 75.30.Cr, 75.60.Ej, 75.85.+t

# Т.Н. Тарасенко<sup>1</sup>, Ю.В. Радюш<sup>2</sup>, К.И. Янушкевич<sup>2</sup>

## СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ И ЗАРЯДОВЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (*x* = 0.15–0.3) В ПАРАМАГНИТНОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

## Статья поступила в редакцию 20 августа 2018 года

Изучены ферромагнитные и зарядовые неоднородности, присутствующие в празеодим-кальциевых манганитах, при температурах выше температуры магнитного упорядочения. Сосуществование локального ферромагнитного (ФМ) и полярного состояний может свидетельствовать о проявлении свойств мультиферроиков в этих сильно коррелированных системах при высоких температурах (комнатных и выше). Проведены комплексные исследования диэлектрических, структурных, магнитных и транспортных свойств системы  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  (x = 0.15-0.3) в широком диапазоне температур. Установлено, что ферромагнитные и сегнетоэлектрические кластеры сосуществуют в «температурном окне»  $T_C < T < T^*$ . Температура зарождения ФМ-кластеров  $T^*$  примерно в 5 раз превышает температуру Кюри спонтанного ФМ-упорядочения ( $T_C \approx 140$  K,  $T^* \approx 700$  K).

**Ключевые слова:** магнитные неоднородности, зарядовые неоднородности, ферромагнитные кластеры, температура зарождения, «температурное окно», диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное сопротивление, удельная намагниченность, обратная магнитная восприимчивость, мультиферроики.

## Введение

Изучение свойств сложных оксидов переходных металлов в течение последних 20–30 лет выявило тонкую связь между решеточными, спиновыми, зарядовыми и орбитальными степенями свободы. Эта связь обусловливает возникновение таких известных явлений, как высокотемпературная сверхпроводимость, колоссальное магнитосопротивление и проявление свойств мультиферроиков [1].

Манганиты представляют собой соединения с сильными электронными корреляциями, с которыми связаны корреляции электрических, магнитных и структурных свойств. Так же, как и другие вырожденные полупроводники и высокотемпературные сверхпроводники, они относятся к материалам с термодинамически равновесным разделением фаз. Замещенные манганиты со структурой перовскита R<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (R – редкоземельный элемент, A – ще-

лочной или щелочноземельный элемент) являются ярким примером материалов, в которых смешанные состояния наблюдаются в широком температурном и концентрационном диапазонах [2,3]. Для таких сильно коррелированных систем характерно явление колоссального магнитосопротивления [4–8]. При x = 0 для крайнего состава  $\mathbb{R}^{3+}$ MnO<sub>3</sub> зарядовый баланс требует, чтобы ионы марганца находились в валентности Mn(III) = Mn<sup>3+</sup>. В другом крайнем составе (при x = 1) в соединениях  $M^{2+}$ MnO<sub>3</sub> (где  $M^{2+} - Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и т.д.) ионы марганца обладают валентностью Mn(IV) = Mn<sup>4+</sup>. На внешней оболочке иона Mn<sup>3+</sup>(3d<sup>4</sup>) (S = 2) находится четыре электрона, поэтому считается [9], что состояние Mn<sup>3+</sup> химически менее стабильно, чем Mn<sup>2+</sup>(3d<sup>2</sup>) (S = 5/2) или Mn<sup>4+</sup> (3d<sup>3</sup>) ( $t_{2g}^3$ ) (S = 3/2). Это создает предпосылку для образования суперпозиции разновалентных ионов 2Mn<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Mn<sup>2+</sup> + Mn<sup>4+</sup> и локальной зарядовой неоднородности.

В нестехиометрических по кислороду или замещенных двухвалентными ионами редкоземельных манганитах, содержащих помимо ионов  ${\rm Mn}^{3+}$  еще и ионы  ${\rm Mn}^{4+}$ , одновременное существование нескольких степеней свободы в зависимости от допирования, температуры и внешних воздействий приводит к конкуренции орбитальных, магнитных и диэлектрических упорядочений.



**Рис. 1.** Магнитная фазовая диаграмма  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  [10]. На оси *x* указаны значения концентрации Ca (0.15, 0.25, 0.3) образцов, исследованных в данной работе

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1) [10] для системы  $\Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  при низких температурах реализуется изолирующее магнитоупорядоченное состояние: для x < 0.3 – ферромагнитное изолирующее с температурами Кюри  $T_C \approx 120-130$  K, для x > 0.3 – зарядово-упорядоченное антиферромагнитное (АФМ) изолирующее состояние с температурами Нееля  $T_N \approx 170-175$  K. Для состава x = 0.3 наблюдается сосуществование этих двух фаз. В [11] для  $\Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  наблюдалось фазовое расслоение на две изолирующие фазы: зарядово-упорядоченную АФМ-фазу и ФМ-фазу в состоянии спинового стекла. При наложении внешнего магнитного поля образцы становятся ферромагнитными. Обратный эффект возникает под воздействием даже сравнительно небольшого давления в 1 GPa [12]: при низких температурах происходит изменение магнитного состояния Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> от ферромагнитного к антиферромагнитному А-типа, обусловленное анизотропным сжатием кислородных октаэдров. Сосуществование ФМ- и АФМ-фаз подтверждено методом нейтронной дифракции [13].

Соединения  $R_{1-x}Ca_xMnO_3$ , как считалось ранее, обладают центром симметрии, и, следовательно, в них невозможно появление спонтанной поляризации. Но в работе [14] было сделано предположение, что в зарядовоупорядоченных и орбитально-упорядоченных манганитах с замещениями менее половины (x < 0.5) можно использовать связь между магнитным и зарядовым упорядочениями для получения свойств сегнетомагнетиков (мультиферроиков). В отличие от обычного зарядового упорядочения в этих соединениях существует такой тип зарядово-орбитального упорядочения с несимметричным распределением  $e_g$ -электронов между соседними ионами Mn, который приводит к возникновению электрического дипольного момента и образованию упорядоченной полярной димерной структуры с отличным от нуля дипольным моментом.

Подобное состояние нарушает инверсионную симметрию и, как предполагается, является одновременно и магнитным, и сегнетоэлектрическим. Такая возможность рассматривалась в той же работе [14] для соединений  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ , в которых наблюдались диэлектрические аномалии при  $x \sim 0.3$ .

В работе [15] получены гигантские значения диэлектрической проницаемости до  $10^7$  в родственных образцах La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.11) при комнатной температуре. Результаты низкочастотных диэлектрических и магнитных измерений авторы объясняют возникновением зарядового и фазового разделения в этих соединениях.

Свидетельство существования электрической поляризации в  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  получено в работе [16]. В промежуточной области при температурах ниже температуры зарядового упорядочения  $T_{CO}$ , но выше  $T_N$ , обнаружен новый фазовый переход, связанный с возникновением спонтанной поляризации при некоторой температуре, называемой критической температурой электрического дипольного упорядочения  $T_{EDO}$ . Например, для состава x = 0.35  $T_{EDO} = 206$  K ( $T_{CO} = 235$  K). Этот фазовый переход является фазовым переходом I порядка и имеет природу параэлектрического (анти)сегнетоэлектрического перехода.

Авторами [17] обнаружена электрическая поляризация в кристаллах  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$  и Nd<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>, которая ассоциируется с предсказанными в работе [14] новыми нецентросимметричными структурами в замещенных манганитах, обладающими электрическим дипольным моментом. В них при зарядовом и орбитальном упорядочениях  $e_g$ -электроны не локализуются на одном из ионов марганца, а распределены между соседними ионами, обра-

зуя упорядоченную полярную димерную структуру. Таким образом, в [17] показано, что зарядово-упорядоченное АФМ-состояние Pr<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>, близкого по составу к исследуемому нами манганиту Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, является сегнетоэлектрическим.

В работах [13,18] было показано, что зарядово-упорядоченные редкоземельные манганиты (в том числе и  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ) проявляют свойства мультиферроиков, что было теоретически предсказано Д.И. Хомским [19]. В [18] обнаружены аномалии диэлектрической проницаемости при  $T_{CO}$  и  $T_N$ АФМ-упорядочения, а также влияние внешнего магнитного поля на диэлектрические свойства.

Тенденция к зарядовому и фазовому расслоению характерна как для редкоземельных манганитов, так и для высокотемпературных сверхпроводников. Кроме того, в манганитах при температурах выше температур ФМ-упорядочения  $T_{\rm C}$ , АФМ-упорядочения  $T_{\rm N}$  или зарядового упорядочения  $T_{\rm CO}$ предполагается наличие некоторой области, подобной псевдощели в высокотемпературных сверхпроводниках («temperature window» по терминологии авторов [8]), где сосуществуют кластеры неоднородных состояний, возникающих при некоторой температуре  $T^*$  [8].

Авторы [13] приводят свидетельства того, что в  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  при  $T > T_C$  имеются локальные ФМ-упорядочения в парамагнитной (ПМ) матрице, при  $T_N > T_C - в$  антиферромагнитной. В работах [20,21] экспериментально показано, что при  $T > T_C$  существуют ФМ-кластеры в ПМ-матрице, при  $T_N > T_C - в$  антиферромагнитной. Электронно-микроскопические исследования  $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}O_3$  (y = 0.375) [20] дают прямое свидетельство двухфазного сосуществования: зарядово-упорядоченных (изолирующих) и зарядово-разупорядоченных (ФМ-металлических) доменов при T = 20 К. Экспериментальные данные для y = 0.4 при T = 17 и 120 К показывают эволюцию наноразмерных зарядово-разупорядоченных ФМ-доменов при  $T > T_C$ .

Свойства известных мультиферроиков не удовлетворяют существующим потребностям микроэлектроники. Хотя температура сегнетоэлектрического упорядочения в ряде случаев превышает комнатную, температура магнитного перехода в большинстве случаев ниже комнатной. Одновременное сосуществование магнитных и зарядовых неоднородностей при  $T^* > T_C$  может свидетельствовать о проявлении свойств мультиферроиков при температурах порядка комнатной и выше, т.е. в области температур, приемлемой для практических применений.

О существовании в высокотемпературном ПМ-состоянии аномальных спиновых флуктуаций в зарядово-упорядоченном АФМ-изоляторе  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  при 0.35 < x < 0.5 говорится в работе [22]. Например, для состава с x = 0.35 зарядовое упорядочение устанавливается при температурах ниже  $T_{CO}$  = 230 K, а АФМ-спиновый порядок – при температурах ниже  $T_N$  = 160 K. Для этого состава ослабление и подавление ФМ-флуктуаций происходит в 2 этапа: при

температурах  $T_{\rm CO}$  и  $T_{\rm N}$ . При  $T_{\rm CO}$  ФМ-флуктуации ослабляются, но все еще существуют, а при  $T_{\rm N}$  они окончательно исчезают. Этот факт указывает на то, что спиновое упорядочение ответственно за полное подавление орбитальных флуктуаций и сопровождается исчезновением спиновых флуктуаций.

В данной работе в температурном интервале 100–300 К проведены исследования диэлектрических свойств (действительной є' и мнимой є'' составляющих диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь tgδ) твердых растворов системы  $\Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  (x = 0.15-0.3) в диапазоне частот  $10^2 \le f \le 10^6$  Hz, а также исследованы температурные и полевые зависимости удельной намагниченности  $\sigma$ , магнитной восприимчивости  $\chi$  во внешнем магнитном поле с индукцией B = 0.86 T и удельного сопротивления  $\rho$  в широком диапазоне температур T = 77-850 K.

Цель работы – изучение связи между диэлектрическими, магнитными и транспортными характеристиками исследуемого мультиферроика в парамагнитной области температур.

## 1. Синтез образцов и методики эксперимента

Исходными веществами для получения поликристаллических образцов  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  (x = 0.15-0.3) служили высокочистые окислы металлов  $Pr_6O_{11}$ ,



 $MnO_2$  и карбонат CaCO<sub>3</sub>, взятые в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили по стандартной керамической технологии на воздухе в три этапа при *T* = 1200°C в течение 36 h с двумя промежуточными размолами [23].

Уравнение химической реакции для получения этих составов может быть представлено как

$$(1-x)\Pr_6O_{11} + (6x)\operatorname{CaCO}_3 + 6\operatorname{MnO}_2 \to 6\operatorname{Pr}_{(1-x)}\operatorname{Ca}_x\operatorname{MnO}_3 + (6x)\operatorname{CO}_2\uparrow + 5(1-x)\operatorname{O}\uparrow.$$

Образцы имели форму брусочков размером 15 × 5 × 5 mm.



## Рентгеноструктурные исследования

Кристаллическую структуру и фазовый состав полученных образцов  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  (x = 0.15-0.3) определяли рентгенографическим методом на модифицированном дифрактометре ДРОН-2 в режиме набора информации по точкам в Си  $K_{\alpha}$ -излучении. Время набора информации в точке  $\Delta \tau = 3$  s, шаг сканирования по углу  $\Delta 2\theta = 0.03^{\circ}$ . При необходимости получения более четких профилей рефлексов применен режим съемки:  $\Delta \tau = 5$  s,  $\Delta 2\theta = 0.01^{\circ}$ .

Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы однофазные и имеют орторомбическую структуру (симметрия – *Pbnm*). Их рентгенодифрактограммы приведены на рис. 2.





**Рис. 4.** Температурная зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  в магнитном поле с индукцией B = 0.86 Т для  $Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$  (I) и  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  (II): a – при нагревании;  $\delta$  – при нагревании ( $\circ$ ) и охлаждении ( $\blacksquare$ )

## Диэлектрические измерения

Характеристики диэлектрического отклика данной керамики измеряли для образцов-конденсаторов с серебряными электродами с использованием измерителя иммитанса E7-20. Непосредственно измеряли емкость C и тангенс угла диэлектрических потерь tgδ на фиксированных частотах в области  $10^2 - 10^6$  Hz в зависимости от температуры в пределах 100–350 K при скорости изменения 1.5–2 K/min. Измерения проводили в режиме нагревания. По полученным значениям C и tgδ находили действительную є' и мнимую є'' составляющие диэлектрической проницаемости по формулам

$$\varepsilon' = \frac{\left(C - C_0\right)d}{\varepsilon_0 S},\tag{1}$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' t g \delta , \qquad (2)$$

где  $C_0$  – емкость измерительной ячейки, d – толщина образца,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, S – площадь электрода.

На рис. 3 представлены температурные зависимости действительной є' и мнимой є'' частей диэлектрической проницаемости, а также тангенса угла потерь Pr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> [23].

## Измерения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости

Измерения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости в интервале температур  $77 \le T \le 850$  К проводили пондеромоторным методом в режимах нагревания и охлаждения образцов во внешнем магнитном поле с индукцией B = 0.86 Т. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma$  составов с x = 0.15 и 0.3 представлены на рис. 4. Температуру Кюри  $T_{\rm C}$  определяли с использованием квадратичной зависимости удельной намагниченнониченности, для образцов с x = 0.15, 0.25 и 0.3 она составила соответственно 130, 130 и 140 К (рис. 5).

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  состава x = 0.15 представлена на рис. 6. Для состава с x = 0.3 эта зависимость имеет аналогичный вид.





**Рис.** 7. Петли гистерезиса для образцов  $Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$  (I) и  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  (II): при гелиевых температурах, К: I,*a* – 5.2, II,*a* – 6; и при комнатных температурах, К: I,*b* – 292, II,*b* – 298

## Измерения удельного сопротивления

Удельное электрическое сопротивление исследуемых составов измерено 4-зондовым методом. Зависимость  $\rho(T)$  для всех составов является типично полупроводниковой. Наибольший интерес представляет состав x = 0.3, поскольку согласно фазовой диаграмме [10] именно в нем сосуществуют ФМ- и АФМ-фазы. Диапазон температур измерения  $\Delta T \sim 80-950$  К.

Температурная зависимость удельного сопротивления состава с x = 0.3 представлена на рис. 8 [23].



Рис. 8. Температурная зависимость удельного сопротивления состава Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> [23]

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

## Диэлектрические измерения

Как видно из рис. 3, сильная дисперсия обеих составляющих диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ )  $\Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$  [23] свидетельствует о мощной поляризации образца. В окрестности  $T_C$  зависимость  $\varepsilon'(T)$  демонстрирует плато, а  $\varepsilon''(T)$  – широкий минимум при относительно высоких ( $10^5$  и  $10^6$  Hz) частотах. Большие значения  $\varepsilon'$  связаны с высокой проводимостью на постоянном токе (сквозной), о чем свидетельствуют большие значения диэлектрической диссипации tg\delta, которые при комнатных температурах выше 1 даже для частоты f = 1 MHz. Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости свойственна неоднородным диэлектрическим системам с корреляциями полярных состояний различного масштаба.

Обнаруженная электрическая поляризация, вероятнее всего, обусловлена существованием упорядоченной полярной димерной структуры в твердых растворах  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  при замещении кальцием с концентрацией  $x \le 0.3$  [14]. В [17] показано, что зарядово-упорядоченное АФМ-состояние  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ , близкого по составу к исследуемому нами манганиту  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , является сегнетоэлектрическим.

#### Магнитные измерения

Из фазовой диаграммы (см. рис. 1) [10] следует, что для составов Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> по мере возрастания температуры существует хорошо установленная после-

довательность фазовых состояний: при низких температурах – ФМ-упорядочение для составов с  $x \le 0.3$ , при  $T \sim 165-170$  К – АФМ-упорядочение в диапазоне замещений  $0.3 \le x \le 0.85$ , а при T > 200 К – зарядовое упорядочение. На диаграмме состояния рис. 1 указаны три состава  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  (x = 0.15, 0.25 и 0.3), которые изучены в данной работе. Согласно этой (x,T)-фазовой диаграмме при  $T < T_C$  составы с x = 0.15 и 0.25 являются ФМ-изоляторами, а для состава с x = 0.3 характерно сосуществование изолирующих ФМ-фазы и зарядово-упорядоченной АФМ-фазы.

Образцы исследуемых составов Pr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> и Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> обладают магнитными характеристиками, типичными для ферромагнетиков. При низких температурах величина намагниченности σ (см. рис. 4) достаточно высокая, что указывает на ФМ-упорядочение магнитных ионов. Известно, что при низких температурах ( $T < T_{\rm C}$ ) намагниченность ферромагнетиков на 2-3 порядка больше, чем у антиферромагнетиков, поэтому в магнитоупорядоченной области полная намагниченность образцов определяется намагниченностью в основном ферромагнитных областей. Вблизи Тс намагниченность ферромагнетиков резко уменьшается, но остается конечной величиной. Все исследованные составы проявили высокие значения удельной намагниченности: ~ 15 emu/g при  $T \approx 150$  K, ~ 1.0 emu/g при комнатной температуре, и даже при  $T \approx 5T_{\rm C}$  удельная намагниченность имела ненулевое значение ~ 0.2 emu/g. В [11] указывалось на важность учета магнитной кластеризации при  $T \approx 2T_{\rm C}$  в редкоземельных манганитах, проявляющих колоссальное магнитосопротивление. По результатам выполненного эксперимента можно говорить о возможности такого учета до температур  $T \approx 5T_{\rm C}$ .

В работе [24] показано, что для манганита La<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub>, испытывающего фазовое расслоение на ФМ- и АФМ-фазы, наблюдается различие в изменении температурных зависимостей  $\sigma$  в слабых магнитных полях и в полях с напряженностью ~ 10 kOe. Это связано с малой величиной восприимчивости антиферромагнетиков. При увеличении масштаба зависимости  $\sigma(T)$ La<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub> довольно четко проявляется АФМ-максимум вблизи  $T_N$  в поле 100 Oe [24]. Подобное поведение  $\sigma(T)$  наблюдалось и на наших образцах (рис. 4,II,*a*), для которых  $T_N \approx 200$  K.

С другой стороны, как уже упоминалось выше, ослабление  $\Phi$ М-флуктуаций происходит при температуре зарядового упорядочения  $T_{CO}$ , а окончательно они исчезают при температуре А $\Phi$ М-упорядочения  $T_N$  [22].

Установлено, что для исследуемых составов выполняется закон Кюри–Вейса:  $\chi(T) = C/(T - \Theta)$ . Парамагнитная температура Кюри  $\Theta$  является параметром, знак которого определяет преимущественный характер обменной связи между магнитоактивными атомами. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  образца  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  (x = 0.15) имеет вид (см. рис. 6), характерный для магнитно-упорядоченных веществ, в которых дальний магнитный порядок разрушен, но ближний еще сохраняется [23]. Зависимость  $\chi^{-1}(T)$  может быть разбита на 4 прямолинейных участка, продолжения которых до пересечения с осью температур дают значения парамагнитной температуры Кюри  $\Theta$ .

Анализ температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости (рис. 6) в ПМ-области при  $T > T_{\rm C}$  позволяет сделать следующее заключение. В высокотемпературной области реализуется чисто ПМ-состояние, поскольку экстраполяция зависимости  $\chi^{-1} = f(T)$  пересекает ось температур в точке T = 0 К (линия 4), что характерно для парамагнетиков. Обменное взаимодействие при снижении температуры (линия 3) является ферромагнитным, здесь  $\Theta_3 > 0$ . Этот участок зависимости  $\chi^{-1}(T)$  соответствует существованию ФМ-кластеров в ПМ-матрице. Значение  $T_{\rm C}^* \approx 700$  К можно считать температурой возникновения ближнего магнитного порядка, или температурой зарождения ФМ-кластеров [8]. Линия 2 пересекает ось T при  $\Theta = \Theta_2$ , при этом  $\Theta_2$  положительна, но по величине она меньше  $\Theta_3$  ( $0 < \Theta_2 < \Theta_3$ ), что означает ослабление ФМ-обмена. Вероятнее всего, это связано с проявлением АФМ-вклада: реализуется смешанное состояние: ФМ- и АФМ-кластеры в ПМ-матрице. Возникновение АФМ-кластеров, по-видимому, происходит при  $T_{\rm N}^* \approx 550$  К.

Линия *1* пересекает ось температур при  $\Theta_1$ , близкой по величине к  $T_{\rm C}$ . При этом парамагнитная температура Кюри  $0 < \Theta_1 < \Theta_2$ . Поскольку величина  $\Theta_1$  для данного участка по-прежнему положительна, преимущественный характер обменной связи между магнитоактивными атомами остается ферромагнитным. Однако на этом участке либо происходит ослабление  $\Phi$ М-флуктуаций при достижении температуры зарядового упорядочения  $T_{\rm CO}$ , либо добавляется  $A\Phi$ М-обмен при достижении температуры спонтанного  $A\Phi$ М-упорядочения  $T_{\rm N}$ .

Полученные результаты эксперимента можно интерпретировать, используя модель пространственного разделения фаз [25]. Фазовое расслоение обусловлено тем, что для свободных носителей заряда ФМ-упорядочение магнитных моментов более предпочтительно по сравнению с АФМ-упорядочением. Причиной формирования кластеров является наличие пар ионов  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$ , взаимодействующих посредством ФМ «двойного обмена». Пока концентрация кластеров невелика, они не взаимодействуют между собой. Поэтому обменные магнитные взаимодействия возможны только внутри кластеров. АФМ-упорядочение в матрице формируется благодаря обмену  $Mn^{3+}$ — $Mn^{3+}$ , более слабому по сравнению с ФМ-обменом  $Mn^{4+}$ — $Mn^{3+}$  в кластерах. С повышением температуры дальний магнитный порядок в АФМ-матрице (а затем и ближний магнитный порядок в АФМ-кластерах.

На рис. 7 представлены петли гистерезиса для образцов с x = 0.15 и 0.3 во внешнем магнитном поле до 14 T при гелиевых и комнатных температурах.

Нелинейность полевых зависимостей удельной намагниченности при комнатных температурах свидетельствует о сохранении ближнего магнитного порядка в этих составах.

## Измерения удельного сопротивления

Составы  $\Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  относятся к узкозонным материалам с колоссальным магнитосопротивлением [8]. В  $\Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  гораздо уже, чем в  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  или в  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ . Вследствие этого система  $\Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  является изолирующей во всем диапазоне замещений x [26].

Зависимость  $\rho(T)$  для состава с x = 0.3 (так же, как и для x = 0.15) является типично полупроводниковой в интервале температур 77  $\leq T \leq 850$  К (см. рис. 8). У обоих составов наблюдается переход к собственной проводимости при высоких температурах, благодаря чему оценена ширина запрещенной зоны с использованием зависимости  $\ln \sigma = f(10^3 / T)$ . Состав  $Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$ имеет ширину запрещенной зоны  $\Delta E = 0.43$  eV, а  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  – немного более высокое значение:  $\Delta E = 0.48$  eV.

Существует корреляция между температурными зависимостями обратной магнитной восприимчивости и удельного сопротивления в области температур 600–700 К (см. рис. 6 и 8). О существовании связи между электрическими и магнитными параметрами в  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  упоминается также авторами работы [18]. Слабое дополнительное увеличение сопротивления вблизи  $T^*$  является подтверждением зарождения ФМ-кластеров в ПМ-матрице.

#### Выводы

1. Синтезированы поликристаллические образцы составов  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  (x = 0.15-0.3). Рентгеноструктурные исследования показали однофазность образцов, имеющих орторомбическую структуру пространственной группы *Pbnm*.

2. Диэлектрические измерения выявили наличие значительной поляризации образцов, что подтверждает выводы авторов работы [14] о возможности сегнетоэлектрического упорядочения в этих соединениях. При допировании кальцием с концентрацией  $x \le 0.3$  имеет место исчезновение центра симметрии, и возникают новые нецентросимметричные структуры, в которых  $e_g$ -электроны не локализуются на одном из ионов марганца, а распределены между соседними ионами, образуя упорядоченную димерную структуру.

3. Сильная частотная дисперсия обеих составляющих диэлектрической проницаемости (ε' и ε") свидетельствует о мощной поляризации, что свойственно неоднородным диэлектрическим системам с корреляциями полярных состояний различного масштаба.

4. Температура Кюри  $T_{\rm C}$  возникновения спонтанного ФМ-упорядочения для концентрации x = 0.15 составляет 130 К. У системы с  $x = 0.3 T_{\rm C} \approx 140$  К.

Результаты изучения температурных зависимостей удельной намагниченности  $\sigma$  и магнитной восприимчивости  $\chi$  позволяют сделать вывод, что исследуемые составы проявляют отличную от нуля намагниченность и при  $T >> T_{\rm C}$ . Зависимость  $\chi^{-1}(T)$  имеет вид, характерный для ферромагнетиков, у которых дальний магнитный порядок разрушен, а ближний еще сохраняется.

5. Спиновые корреляции в  $Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$  и  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , обусловливающие ближний ФМ-порядок, сохраняются до 700 К. Таким образом, значение температуры зарождения ФМ-кластеров в ПМ-матрице для этих твердых растворов  $T_C^* \approx 700$  К, что примерно в 5 раз превышает  $T_C$ . С понижением температуры реализуется смешанное состояние: ФМ-фаза сосуществует с АФМ-фазой в виде кластеров в «температурном окне»  $T_C \le T \le T^*$ , а при  $T < T_C$ ФМ- и АФМ-фазы сосуществуют в объемном виде.

6. Нелинейность зависимостей удельной намагниченности при комнатных температурах от поля свидетельствует о сохранении ближнего магнитного порядка в этих составах.

7. Имеет место корреляция между температурными зависимостями удельной намагниченности и удельного сопротивления в области температур 600–700 К. Слабое дополнительное увеличение сопротивления вблизи *T*<sup>\*</sup> является подтверждением зарождения ФМ-кластеров в ПМ-матрице.

8. Установлено, что в празеодим-кальциевых манганитах Pr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> и Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> при комнатной и более высоких температурах сосуществуют состояния с локальной намагниченностью в виде ФМ-кластеров и диэлектрической проницаемостью значительной величины. Это может свидетельствовать о проявлении в исследованных составах свойств мультиферроиков.

- 1. E. Dagotto, Science 309, 257 (2005).
- 2. Ю. Каган, К.И. Кугель, УФН 171, 577 (2001).
- 3. Л.П. Горьков, УФН 168, 665 (1998).
- 4. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
- 5. Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura, Phys. Rev. B56, 12190 (1997).
- 6. V.Yu. Ivanov, V.D. Travkin, A.A. Mukhin, S.P. Lebedev, A.A. Volkov, JAP 83, 7180 (1998).
- 7. Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. 82, 4328 (1999).
- 8. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Physics Reports 344, 1 (2001).
- 9. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ 26, 231 (2000).
- 10. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, Phys. Rev. B60, 12191 (1999).
- 11. P.G. Radaelli, R.M. Ibberson, D.N. Argyriou, H. Casalta, K.H. Andersen, S.-W. Cheong, J.F. Mitchell, Phys. Rev. B63, 172419 (2001).
- 12. Д.П. Козленко, Т.А. Чан, С.Е. Кичанов, Z. Jirák, L.S. Dubrovinsky, Б.Н. Савенко, Письма в ЖЭТФ **92**, 654 (2010).
- 13. V. Pomjakushin, A. Podlesnyak, M. Merard et al., PSI Scientific Report 1, 38 (2005).
- 14. D.V. Efremov, J. van den Brink, D.I. Khomskii, Nature Mater. 3, 853 (2004).

- 15. Р.Ф. Мамин, Т. Игами, Ж. Мартон, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков, Письма в ЖЭТФ **86**, 731 (2007)
- 16. A.M.L. Lopes, J.P. Araujo, V.S. Amaral, J.G. Correia, Y. Tomioka, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 100, 155702 (2008).
- 17. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.М. Балбашов, ЖЭТФ **133**, 156 (2008).
- 18. C.R. Serrao, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, J. Phys.: Condens. Matter 19, 496217 (2007).
- 19. D.I. Khomskii, J. Magn. Magn. Mater. 306, 1 (2006).
- 20. M. Uehara, S. Mori, C.H. Chenand, S.-W. Cheong, Nature 399, 560 (1999).
- M.T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, F. Prado, G. Ibañez, C.A. Ramos, A. Butera, B. Alascio, X. Obradors, S. Piñol, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela, J. Rivas, Y. Tokura, S.B. Oseroff, Phys.Rev. B58, 3233 (1998).
- 22. R. Kajimoto, T. Kakeshita, Y. Oohara, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Tokura, Phys. Rev. B58, R11837 (1998).
- 23. Т.Н. Тарасенко, Ю.В. Радюш, К.И. Янушкевич, Изв РАН. Сер. физ. 82, 918 (2018).
- 24. Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, А.В. Королев, ЖЭТФ 119, 115 (2001).
- 25. Э.Л. Нагаев, УФН 166, 833 (1996).
- 26. T. Elovaara, H. Huhtinen, S. Majumdar, P. Paturi, J. Phys.: Condens. Matter 24, 216002 (2012).

T.N. Tarasenko, Yu.V. Radyush, K.I. Yanushkevich

## COEXISTENCE OF FERROMAGNETIC AND CHARGE INHOMOGENEITIES IN $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x = 0.15–0.3) WITHIN THE PARAMAGNETIC TEMPERATURE RANGE

Ferromagnetic and charge inhomogeneities present in praseodymium-calcium manganites above the temperature of magnetic ordering are studied. Coexistence of local ferromagnetic (FM) and polar states can be indicative of revealed multiferroic features in these strongly correlated systems at high temperature (above the room one). Complex tests of dielectric, structural, magnetic and transport properties of the  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  (x = 0.15-0.3) system have been carried out in a wide temperature range. It is found that ferromagnetic and ferroelectric clusters coexist within the temperature area of  $T_C < T < T^*$ . The temperature of nucleation of FM clusters  $T^*$  is almost fivefold of the Curie temperature of spontaneous FM ordering ( $T_C \approx 140$  K,  $T^* \approx 700$  K).

**Keywords:** magnetic inhomogeneities, charge inhomogeneities, ferromagnetic clusters, nucleation temperature, «temperature window», dielectric permittivity, dielectric loss tangent, resistivity, specific magnetization, reversible magnetic susceptibility, multiferroics

**Fig. 1.** Magnetic phase diagram of  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  [10]. The concentration of Ca (0.15, 0.25, 0.3) in the tested samples is indicated on *x*-axis

Fig. 2. X-ray diffractograms of the  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  compounds: a - x = 0.15,  $\delta - 0.25$ , e - 0.3

**Fig. 3.** Temperature dependences of the real  $\varepsilon'(a)$  and imaginary  $\varepsilon''(\delta)$  components of dielectric permittivity and dielectric loss tangent tg $\delta(a)$  in Pr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> [23] under varied frequency *f*, Hz:  $-10^2$ ,  $-10^3$ ,  $\cdots -10^4$ ,  $-\cdots -10^5$ ,  $-\cdots -10^6$ 

**Fig. 4.** Temperature dependence of the specific magnetization  $\sigma$  in magnetic field of B = 0.86 T in Pr<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> (I) and Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (II): *a* – under heating;  $\delta$  – under heating ( $\circ$ ) and cooling ( $\blacksquare$ )

**Fig. 5.** Quadratic dependence of specific magnetization in  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  at varied *x*: a - 0.15,  $\delta - 0.25$ , e - 0.3

Fig. 6. Temperature dependence of the reversible magnetic susceptibility  $\chi^{-1}$  of the compound at x = 0.15 [23]. Lines 1-4 are described in the text

**Fig. 7.** Hysteresis loops of the samples of  $Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$  (I) and  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  (II): at helium temperatures, K: I,*a* – 5.2, II,*a* – 6; at room temperatures, K: I,*b* – 292, II,*b* – 298

Fig. 8. Temperature dependence of the resistivity in Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> [23]