

Подобие механизмов формирования областей фазового расслоения в $Y_3Fe_5O_{12}$, $EuFeO_3$, $YCrO_3$, Eu_2CuO_4 и в мультиферроиках $R Mn_2O_5$ (Миниобзор)

Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина¹⁾

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

Поступила в редакцию 14 декабря 2021 г.

После переработки 28 декабря 2021 г.

Принята к публикации 29 декабря 2021 г.

При исследовании магнитной динамики ряда магнитных кристаллов с $3d$ ионами различной симметрии в них были обнаружены области фазового расслоения, которые оказались подобными областям фазового расслоения в мультиферроиках $R Mn_2O_5$ с зарядовым упорядочением. Скорее всего это обусловлено тем, что в доменных стенках исследованных кристаллов возникают флексоупругие, магнито-электрические неоднородности с повышенной концентрацией электронов, изменяющей зарядовый состав ионов в таких стенках. При этом энергетически выгодным оказывается такое изменение валентностей у $3d$ ионов, при котором возникает их зарядовое упорядочение. В результате в доменных стенках этих кристаллов возникает фазовое расслоение, подобное формирующемуся в мультиферроиках $R Mn_2O_5$.

DOI: 10.31857/S1234567822040097

Введение. В представленной работе обнаружено, что в целом наборе магнитных кристаллов с различной симметрией и различными типами магнитного упорядочения при низких температурах наблюдается общая магнитная динамика на СВЧ. Изучались следующие кристаллы: ферримагнетик железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ ($YFeG$) с кубической симметрией O_h^{10} с температурой магнитного упорядочения ($T_N = 560$ К); антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом (ортоферрит европия $EuFeO_3$ ($EuFeO$) и ортохромит иттрия $YCrO_3$ ($YCrO$)) с симметрией $Pbnm$ и $T_N = 666$ К и $T_N = 142$ К соответственно. Подобная магнитная динамика наблюдалась также в ранее изученном двумерном антиферромагнетике Eu_2CuO_4 ($EuCuO$) с тетрагональной симметрией (пр. гр. $I4 = mmm$), $T_N = 270$ К [1]. Во всех этих кристаллах наблюдался один и тот же набор линий ферромагнитного резонанса (ФМР), что и в исследованных ранее мультиферроиках $R Mn_2O_5$ и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ с различными редкоземельными ионами, имеющих при комнатной температуре центральную симметрию $Pbam$ [2–4]. Задачей данной работы явилось выяснение природы формирования подобной магнитной динамики в $YFeG$, $EuFeO$, $YCrO$ и $EuCuO$ и в мультиферроиках $R Mn_2O_5$ и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$, а также изучение свойств областей фазового расслоения в этих кристаллах.

$R Mn_2O_5$ и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ относятся к классу мультиферроиков II-го типа, в которых при температурах ниже температур Кюри ($T \leq T_C = 30–35$ К) возникает сегнетоэлектрическое упорядочение, индуцированное магнитным упорядочением с температурами Нееля $T_N \leq 35–40$ К [5, 6]. Однако, как оказалось, такое мультиферроидное состояние не является однородным. Наличие в кристаллах $R Mn_2O_5$ и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ одинакового количества разновалентных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (зарядового упорядочения), расположенных в соседних плоскостях, перпендикулярных оси c (2D расположение ионов), обуславливает появление в матрице кристаллов локальных областей фазового расслоения, существующих в широком диапазоне температур от гелиевых до комнатных. Они представляют собой нанобласти – сверхрешетки масштаба $700–900$ Å, состоящие из слоев, перпендикулярных оси c , содержащих различное количество ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и перезаряжающих их электронов. При комнатной температуре области фазового расслоения (сверхрешетки) были обнаружены в рентгеновском дифракционном исследовании [7].

Аналогично $La(Sr)MnO_3$ [8–12], в $R Mn_2O_5$ и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ области фазового расслоения спонтанно формируются при балансе трех сильных конкурирующих взаимодействий: двойного обмена (с характерной энергией 0.3 эВ, обеспечивающего перенос электронов между ферромагнитными ионами $Mn^{3+}–Mn^{4+}$); эффекта Яна–Теллера (с характерной энер-

¹⁾e-mail: sanina@mail.ioffe.ru

гией 0.7 эВ, вызывающего локальное искажение решетки вблизи ян-теллеровских ионов Mn^{3+} и способствующего накоплению электронов в нанодоменах; и кулоновского отталкивания электронов (1 эВ), приводящего к равновесному состоянию областей фазового расслоения. Формирование состояний областей фазового расслоения сильными взаимодействиями обуславливает их существование до высоких температур.

При низких температурах, при мультиферроидном упорядочении $R Mn_2 O_5$ и $R_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$, области фазового расслоения в них представляют собой мультиферроидные доменные стенки между объемными доменами в матрице этих кристаллов [2]. При $T > T_N$ эти области формируют замороженные суперпарамагнитное и суперпараэлектрическое состояния [13]. Суперпараэлектрическое состояние реализуется до температур, близких комнатной температуре, в то время как суперпарамагнитное состояние наблюдается до более низких температур. В таких состояниях нами были обнаружены указанные выше ФМР [2–4] и электрическая поляризация в целом наборе мультиферроиков $R Mn_2 O_5$ и $R_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$ [14–20]. Оба эти состояния существуют от самых низких до температур, при которых $kT \leq E_A$ (E_A – активационный барьер на границах областей фазового расслоения с матрицей кристалла).

Локальные области фазового расслоения в $R Mn_2 O_5$ и $R_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$ представляют собой набор ферромагнитных слоев (сверхрешеток), содержащих различное количество ферромагнитных пар ионов $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ и электронов, перезаряжающих эти ионы. Было установлено, что свойства слоев сверхрешеток определяются соотношением количества ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в отдельных слоях, что определяло и соотношение интенсивностей линий ФМР от соответствующих слоев [2–4]. В работах [3, 4] была продемонстрирована возможность управления свойствами сверхрешеток при изменении температуры, магнитного поля, а также оптической накачки, перераспределяющих число ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в слоях сверхрешеток в $Eu_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$. На рисунке 1 при $T = 5$ К представлены линии ФМР (2L, 1L, L0, 1R, 2R) в $Eu Mn_2 O_5$ (ЕМО) и $Eu_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$ (ЕСМО). Видно, что наборы линий ФМР в обоих кристаллах подобны, но интенсивность таких линий в ЕСМО значительно больше.

Объекты и методы исследования. Изученные в работе монокристаллы выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава, описанном для случая выращивания $R Mn_2 O_5$ в [21, 22]. Они имели форму пластинок толщиной 1–

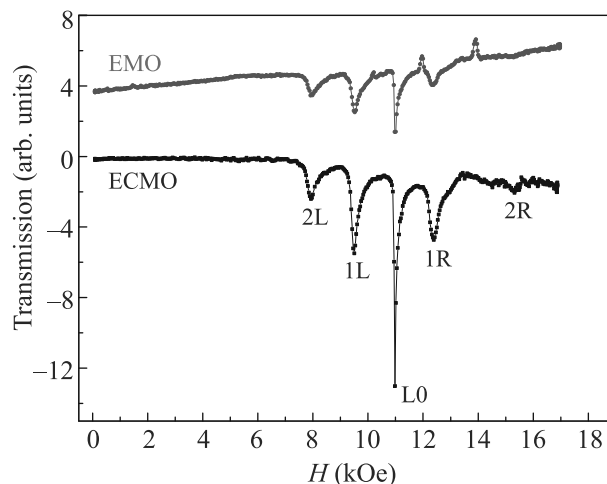


Рис. 1. (Цветной онлайн) Набор ФМР от отдельных слоев сверхрешеток областей фазового расслоения в ЕМО и ЕСМО. $F = 31.6$ ГГц, $T = 5$ К, $H \parallel b$

3 мм и площадью 3–5 мм². Для измерений ФМР использовался спектрометр магнитного резонанса проходного типа с малой магнитной модуляцией. Измерения проводились в диапазоне температур 5–300 К, на частотах 30–40 ГГц в магнитном поле до 2 Тл, создаваемом электромагнитом. Криостат с оптически окнами помещался в микроволновый канал, обеспечивающий однородное распределение СВЧ волны вблизи образца. СВЧ излучение (волновой вектор k) было перпендикулярно развитой плоскости пластинки. Постоянное магнитное поле H ориентировано вдоль различных осей кристалла и перпендикулярно направлению микроволнового поля h . Сигналы ФМР усиливались SR530 Lock-in усилителем. Симметрия кристаллов и их состав определялись рентгеновским фазовым анализом и рентгеновским флуоресцентным методом соответственно.

Экспериментальные результаты и их анализ. На рисунках 2а–д представлены наборы линий ФМР при $T = 5$ К для кристаллов YFeG, EuFeO, RCrO ($R = Y, Eu$), EuCuO, соответственно, на частотах, указанных на рисунках.

Как видно из рис. 2, во всех этих магнитных кристаллах наблюдаются наборы ФМР, подобные представленным на рис. 1 ФМР в мультиферроиках ЕМО и ЕСМО.

Важным свойством, ответственным за формирование областей фазового расслоения в мультиферроиках $R Mn_2 O_5$ и $R_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$, является наличие в матрицах этих кристаллов одинакового количества 3d ионов различной валентности $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ (зарядового упорядочения). Однако матрицы кристаллов YFeG, EuFeO, RCrO и EuCuO не содержат 3d ионов

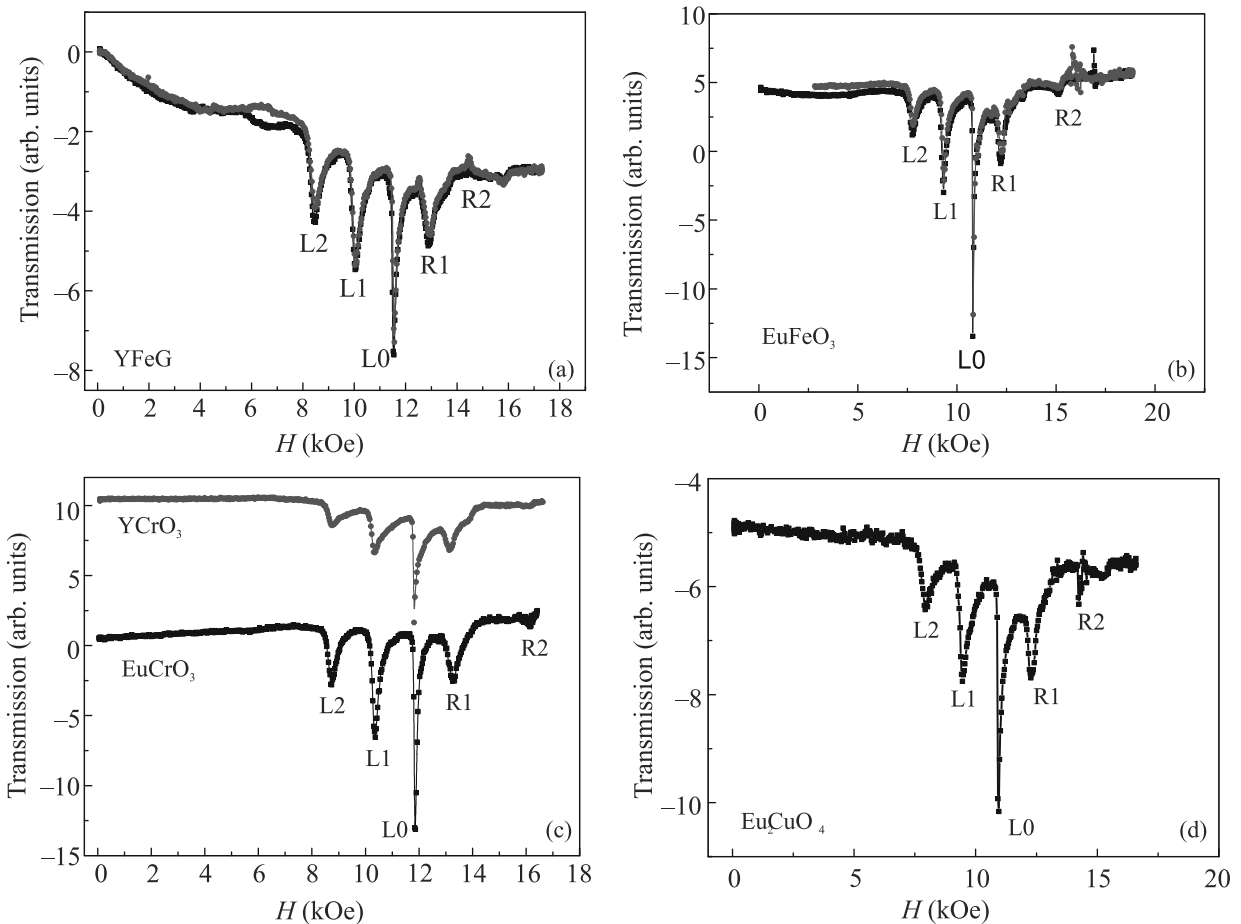


Рис. 2. (Цветной онлайн) Наборы линий ФМР при $T = 5$ К, на частотах, указанных на рисунках, в кристаллах: YFeG (a), $F = 32.8$ ГГц, $T = 5$ К, $H \parallel a, k \parallel c$; EuFeO (b), $F = 31$ ГГц, $T = 5$ К, $H \perp c$; RCrO (c) (R = Y – верхняя, красная кривая, Eu – нижняя черная кривая), $F = 33.86$ ГГц, $T = 5$ К, $H \parallel c$; и EuCuO (d), $F = 31.4$ ГГц, $T = 5$ К. На рисунках 2a и b черные точки нарастание поля, красные – снижение поля

с различной валентностью. Объемные домены этих кристаллов содержат ионы Fe^{3+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} соответственно. Наблюдение же в этих кристаллах наборов линий ФМР, подобных набору таких линий в RMn_2O_5 и $\text{R}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, свидетельствует о том, что и в этих кристаллах имеются локальные области, свойства которых подобны свойствам областей фазового расслоения в мультиферроиках RMn_2O_5 и $\text{R}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. При этом они должны представлять собой сверхрешетки из ферромагнитных слоев, содержащих пары иных 3d ионов с разными валентностями, обеспечивающих такой набор конкурирующих взаимодействий, который формирует страйп-структуры, подобные тем, которые наблюдаются в мультиферроиках RMn_2O_5 и $\text{R}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$.

В работах [23, 24] показано, что в доменных стенках магнитных кристаллов, расположенных между объемными доменами, с противоположно ориентированными магнитными моментами, возника-

ют модулированные в пространстве спиновые структуры, приводящие к появлению неоднородных состояний с локальными механическими, магнитными и электрическими (флексо-магнитоэлектрическими (ФМЭ)) искажениями. При этом группа симметрии в таких доменных стенках понижается до нецентральной. Этот эффект должен иметь место в любых магнитных кристаллах, в том числе и с центром симметрии [23, 24]. В такой доменной стенке возникает внутреннее электрическое поле, что повышает энергию. Это состояние понижает энергию за счет экранировки электрического поля натекающими носителями заряда из матрицы внутрь доменных стенок. При этом изменяется зарядовый состав ионов внутри стенок (т.е. возникают ионы с различной валентностью), что обуславливает возможность формирования областей фазового расслоения, аналогичных тем, которые возникали в мультиферроиках RMn_2O_5 . Отметим, что в RMn_2O_5 области фазового расслоения

возникали внутри магнитных доменов матрицы, изначально содержащих ионы различной валентности. При этом они концентрировались вблизи искажений решетки внутри доменных стенок (фактически являясь доменными стенками). В то время как в YFeG, EuFeO и YCrO области фазового расслоения появляются непосредственно в доменных стенках между магнитными доменами матрицы, содержащими ионы одинаковой валентности (Fe^{3+} и Cr^{3+}).

В работе [25] показано, что переход Мотта в орбитально вырожденных системах может происходить не в стандартной последовательности “изолятор Мотта–слабо коррелированный металл”, а через новую промежуточную фазу с зарядовым (а не орбитальным) упорядочением. При этом отключение орбитального вырождения и возникновение зарядового упорядочения являются альтернативой искажению Яна–Теллера (E_{JT}). Это происходит при переключениях между состояниями с локализованными и подвижными электронами, которые способствуют формированию полос зонных состояний и зарядового упорядочения. По мере роста концентрации электронов кулоновское отталкивание (U) становится сравнимым с кинетической энергией электронов E_b (*bandwidth*) и с внутриатомным взаимодействием Хунда (J_H). Рост энергии, обусловленный зарядовым упорядочением, устойчив к образованию нерасщепленных эффектом Яна–Теллера полос состояний. Даже при неполном зарядовом изменении возникает картина полной спиновой поляризации со значениями спинов, соответствующих зарядовому упорядочению (см. (для примера) правую часть рис. 3 для EuCuO [1]). В [25] эта ситуация рассмотрена не только теоретически, но и на примере экспериментальных ситуаций в никелатах [26–31] и в соединениях с ионами железа [32, 33]. В [25] указано также, что подобные явления могут иметь место во многих других системах.

Рассмотрим, какие ионы с разной валентностью и их зарядовые упорядочения могут возникать в доменных стенках YFeG, EuFeO, YCrO и EuCuO. Как отмечалось выше, в объемных доменах кристаллов ортоферрита EuFeO и ортохромита YCrO со слабым ферромагнетизмом имеются ионы с одинаковыми валентностями Fe^{3+} и Cr^{3+} соответственно, с одинаковыми $3d^3$ состояниями. В YFeG также имеются только ионы Fe^{3+} . Эти ионы не являются ян-теллеровскими. Но благодаря наличию ФМЭ взаимодействий в доменных стенках этих кристаллов вместо пар ионов $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Cr}^{3+}\text{--}\text{Cr}^{3+}$ энергетически выгодно образовываться парам ян-теллеровских ионов $[\text{Fe}^{2+}(3d^4)\text{--}\text{Fe}^{4+}(3d^2)]$ и

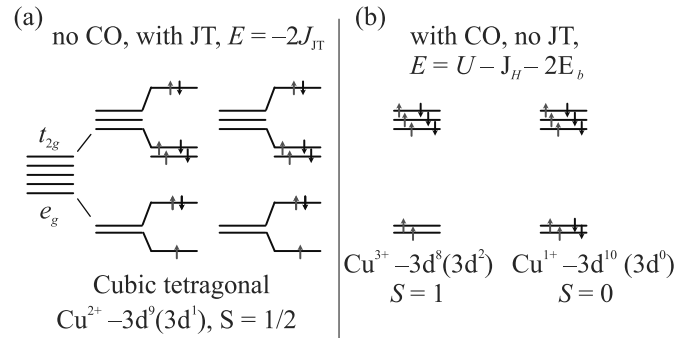


Рис. 3. (Цветной онлайн) Схемы электронных состояний и ориентаций спинов электронов для двух качественно различающихся состояний: орбитальных расщеплений (левая часть рис. (a)), оба иона имеют валентность Cu^{2+} ; нет зарядового упорядочения CO; присутствует ян-теллеровское JT расщепление с энергией $E = -2J_T$ из кубической фазы в тетрагональную. Для случая зарядового упорядочения CO пар ионов $\text{Cu}^{3+}\text{--}\text{Cu}^{1+}$ (правая часть рисунка (b)), отсутствует JT искажение, энергия состояния с CO: $E = U - J_H - 2E_b$

$[\text{Cr}^{2+}(3d^4)\text{--}\text{Cr}^{4+}(3d^2)]$. Этим парам, в свою очередь, выгодно формировать зарядовые упорядочения уже не ян-теллеровских пар ионов $[\text{Fe}^{5+}(3d^1)\text{--}\text{Fe}^{1+}(3d^5)]$ и $[\text{Cr}^{5+}(3d^1)\text{--}\text{Cr}^{1+}(3d^5)]$ [32, 33]. В результате, в доменных стенках в YFeG, EuFeO и YCrO возникает новая ситуация, характеризующаяся наличием зарядового упорядочения, повышенного фона подвижных зонных электронов и обмена по Хунду, что обеспечивает появление областей фазового расслоения, подобных областям в RMn_2O_5 . Не исключается возможность и непосредственного преобразования пар ионов $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Cr}^{3+}\text{--}\text{Cr}^{3+}$ в пары ионов $[\text{Fe}^{5+}(3d^1)\text{--}\text{Fe}^{1+}(3d^5)]$ и $[\text{Cr}^{5+}(3d^1)\text{--}\text{Cr}^{1+}(3d^5)]$ при достаточно высокой концентрации носителей в доменных стенках. Предварительные ян-теллеровские искажения пар ионов $[\text{Fe}^{2+}(3d^4)\text{--}\text{Fe}^{4+}(3d^2)]$ и $[\text{Cr}^{2+}(3d^4)\text{--}\text{Cr}^{4+}(3d^2)]$ в доменных стенках способствуют повышению концентрации электронов в стенках.

Несколько особая ситуация имеется в EuCuO. В этом случае в объемных доменах самой матрицы кристалла, содержащей два ян-теллеровских иона $\text{Cu}^{2+}\text{--}\text{Cu}^{2+}$, возникает зарядовое упорядочение пар ионов $\text{Cu}^{3+}\text{--}\text{Cu}^{1+}$ разной валентности [1]. При этом также воспроизводится ситуация, подобная RMn_2O_5 . На рисунке 3 (для примера) приведены схемы электронных состояний и ориентаций спинов электронов в доменах матрицы EuCuO для состояний с парами ионов $\text{Cu}^{2+}\text{--}\text{Cu}^{2+}$ (левая часть рисунка) и с парами ионов $\text{Cu}^{3+}\text{--}\text{Cu}^{1+}$ (правая часть рисунка) [1].

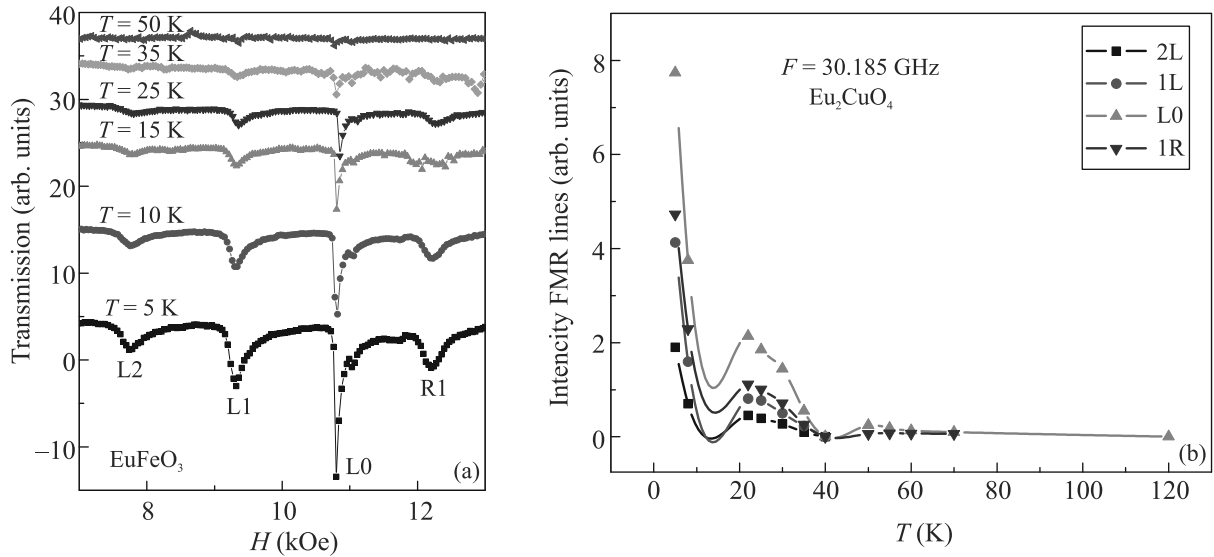


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурные зависимости интенсивностей линий ФМР в EuFeO_3 (a), Eu_2CuO_4 (b)

Рассмотрим, до каких температур может существовать магнитная динамика на СВЧ областях фазового расслоения в виде набора ФМР от сверхрешеток в изученных магнитных кристаллах. В ЕМО и ЕСМО такие линии ФМР наблюдались до температур 60 и 80 К соответственно (рис. 10 в [2]). На рисунке 4а и б показаны температурные зависимости интенсивностей линий набора ФМР для EuFeO_3 и EuCuO соответственно. Как видно, в EuFeO_3 такие области существуют до температуры $T \approx 50$ К, а в EuCuO – до температур 60–70 К. Мы полагаем, что температуры, до которых наблюдаются наборы ФМР в областях фазового расслоения соответствуют температурам, до которых существуют замороженные суперпарамагнитные области.

Как отмечалось выше, при искажении кристаллической структуры вблизи магнитной неоднородности (внутри доменной стенки) локально понижается симметрия кристалла и возникает внутреннее электрическое поле, которое частично экранируется натекающими носителями заряда из матрицы внутрь доменной стенки. В результате состояние доменных стенок изменяется с температурой, так как при нагревании температуры нарастает проводимость. Мы измеряем реальную часть проводимости $\sigma_1 = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0$ [34], которая вычисляется из диэлектрических потерь ε'' (ω – угловая частота, ε_0 – диэлектрическая проницаемость ε' при $\omega = 0$). Эта проводимость зависит как от частоты, так и температуры. Низкочастотные (не зависящие от частоты) проводимости являются сквозными (*percolation conductivity* σ_{ac}). Проводимости σ_{ac} обладают частотной дисперсией: чем

выше частота, тем выше проводимость. Частотная дисперсия такого типа характерна для локальной проводимости [34]. В нашем случае локальная проводимость относится к областям фазового расслоения, в то время как сквозная проводимость – к матрице кристалла. Относительная локальная проводимость $\sigma_{loc} = (\sigma_{ac} - \sigma_{dc})/\sigma_{dc}$ определяется соотношением между локальной и сквозной проводимостями. Интервалы температур, в которых σ_{loc} превышает σ_{dc} , показывают, при каких температурах существуют области фазового расслоения. При этом величины σ_{loc} характеризуют концентрации электронов в областях фазового расслоения, перезаряжающих ионы различной валентности внутри этих областей. Температуры, при которых σ_{loc} стремится к нулю, показывают, что при этом кинетические энергии электронов под барьерами локальных областей сравниваются с высотой этих барьеров и локальная проводимость превращается в сквозную. При таких температурах исчезают области фазового расслоения.

На рисунке 5 приведены температурные и частотные зависимости проводимости EuCuO , а также (на вставке) температурные зависимости локализованной проводимости σ_{loc} областей фазового расслоения. С ростом температуры в областях фазового расслоения увеличивается число носителей с нарастающей кинетической энергией. В результате эти носители заряда при определенных температурах экранируют барьеры на границах областей фазового расслоения, формирующих как замороженные суперпарамагнитные, так и суперпараэлектрические состояния, превращая их в обычные суперпарамагнитные и

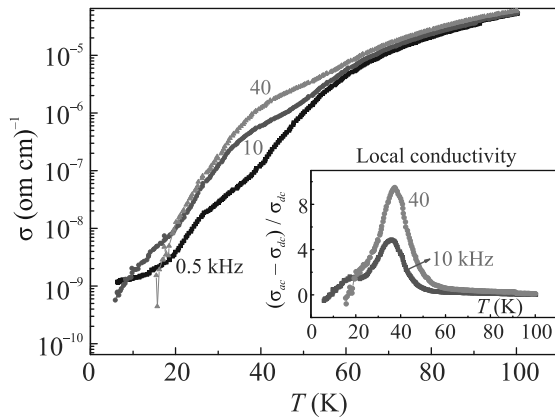


Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная зависимость проводимости Eu_2CuO_4 для ряда частот, указанных на рисунке. На вставке указана температурная зависимость локальной проводимости для ряда частот

суперпараэлектрическое состояния. При таких температурах возникают фазовые превращения, при которых исчезают наборы линий ФМР в суперпарамагнитных областях и электрические поляризации в суперпараэлектрических состояниях. Из рисунка 5 видно, что низкотемпературные локальные проводимости областей фазового расслоения в замороженном суперпарамагнитном состоянии существуют в EuCuO до температур 60–70 К, до которых в этом кристалле наблюдаются ФМР от локальных областей фазового расслоения (рис. 4b).

Отметим, что как замороженные суперпарамагнитные, так и суперпараэлектрические области являются мультиферроидными, обладая электрической поляризацией. На рисунке 6a приведены петли гистерезиса измеренной нами электрической поляризации областей фазового расслоения в YCrO при различных температурах [15].

Электрическая поляризация измерялась PUND методом, исключая вклад проводимости [17]. Как видно из рис. 6b, относительно малая по величине электрическая поляризация наблюдалась в интервале температур ниже температуры магнитного упорядочения в YCrO_3 со слабым ферромагнетизмом ($T_N \approx 142$ К), при которой существуют магнитные домены и доменные стенки с ФМЭ искажениями. Как отмечалось выше, в таких стенках из-за повышенного фона электронов вместо пар ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ выгодно формирование пар ионов $\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{2+}$, являющихся аналогами ионов $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ в RMn_2O_5 . В результате при этих температурах в доменных стенках YCrO_3 появляется двойной обмен, обусловленный перезарядкой электронами пар ионов $\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{2+}$. Это запускает всю цепочку взаимодей-

ствий (двойной обмен, эффект Яна–Теллера вблизи ионов Cr^{2+} и кулоновское отталкивание), которые приводят к возникновению областей фазового расслоения в YCrO_3 , аналогичных таким состояниям в RMn_2O_5 . Эти области формируют низкотемпературную локальную проводимость на рис. 6c, обусловленную избыточными электронами в таких областях. Выше температуры Нееля электроны, ранее локализованные двойным обменом на парах ионов $\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{2+}$, освобождаются и формируют с ростом температуры участок без дисперсионной сквозной проводимости в интервале температур 175–225 К (рис. 6c). Мы полагаем, что при $T \approx 175$ К кинетическая энергия электронов сравнивается с активационным барьером замороженных суперпарамагнитных областей в YCrO_3 . При дальнейшем росте температуры повышенная концентрация электронов с нарастающей кинетической энергией начинает преодолевать более высокие барьеры на границах областей с электрической поляризацией, формируя более высокотемпературную область локальной проводимости при температурах выше 225 К (рис. 6c). Эти электроны в областях фазового расслоения постепенно формируют зарядовое упорядочение ионов с валентностями $\text{Cr}^{5+}-\text{Cr}^{1+}$. В момент возникновения зарядового упорядочения наблюдается скачок поляризации при $T \approx 225$ К (рис. 6b). При дальнейшем росте температуры постепенно падает электрическая поляризация и при некой температуре kT энергия электронов начинает преодолевать активационный барьер на границах областей с электрической поляризацией и замороженное суперпараэлектрическое состояние превращается в обычное суперпараэлектрическое состояние и электрическая поляризация исчезает [13]. В рентгеноструктурном исследовании YCrO_3 в работе [15, рис. 8] показано, что и при комнатной температуре на фоне основного рефлекса все еще проявляют себя слабо отщепленные рефлекссы иной структуры, которые мы относим к суперпараэлектрическим областям.

Как уже отмечалось, области фазового расслоения, формирующие замороженные суперпарамагнитные состояния в матрицах магнитных кристаллов, возникают внутри доменных стенок этих кристаллов благодаря существованию в этих стенках флексо-магнитоэлектрических взаимодействий [23, 24]. При этом области фазового расслоения имеют структуры типа ферромагнитных полос в марганец-кислородных плоскостях с различным содержанием пар ионов марганца различной валентности, аналогичные существующим в мультиферроиках RMn_2O_5 и $\text{R}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. На

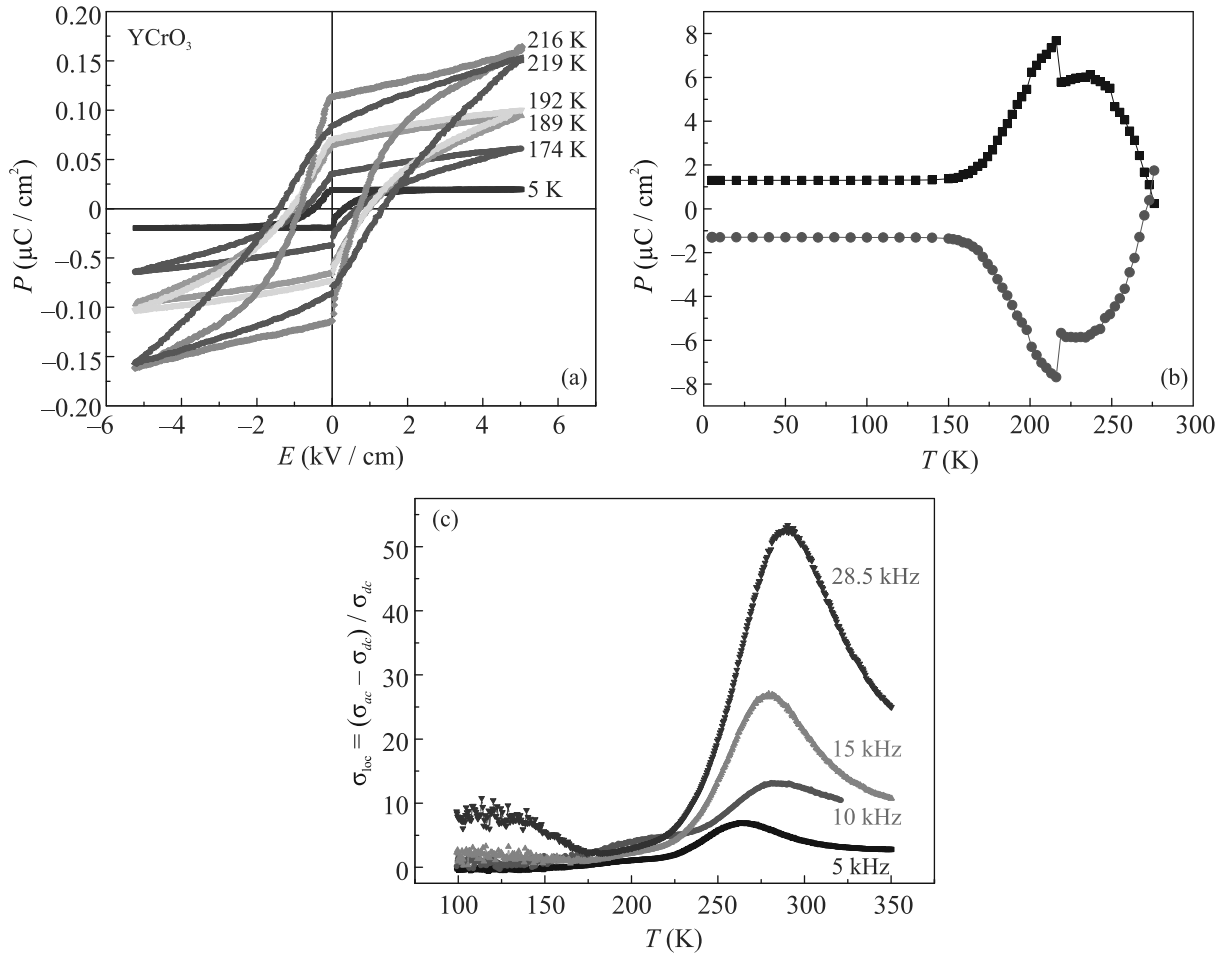


Рис. 6. (Цветной онлайн) $YCrO_3$, $E||c$. Температурные зависимости петель гистерезиса электрической поляризации (а); остаточной электрической поляризации (б): для положительной поляризации – черные точки, для отрицательной – красные точки; локальной проводимости (с), активационный барьер для высокотемпературных максимумов – 330 мэВ

это указывает подобие наблюдаемых наборов ферромагнитных резонансов в этих кристаллах (рис. 1 и 2) до температур существования замороженного суперпарамагнитного состояния (рис. 4 и 5). Магнитоэлектрические взаимодействия формируют в доменных стенках электрическую поляризацию, не нарушающую слоистую структуру доменных стенок.

Как описано выше, причина формирования электрической поляризации в $YCrO_3$ с ростом температуры обусловлена повышением концентрации электронов с нарастающей кинетической энергией, формирующих зарядовое упорядочение ионов с валентностями $Cr^{5+}-Cr^{1+}$, которое увеличивает барьеры на границах областей с электрической поляризацией. Это приводит к увеличению как поляризации, так и температуры ее существования. Такой механизм также не предполагает изменение слоистой структуры областей фазового расслоения, приводя лишь к изменению зарядных состояний слоев.

В $YFeG$ и $EuFeO$ температуры магнитного упорядочения значительно выше комнатной температуры. При этом спиновые магнитоэлектрические неоднородности в магнитных доменных стенках, формирующие электрическую поляризацию, должны проявляться при комнатных температурах. Это наблюдалось в пленках $YFeG$, в которых электрическое поле при комнатной температуре смещало магнитные доменные стенки [35].

Закключение. В наборе диэлектрических магнитно-упорядоченных кристаллов различной симметрии ($YFeG$, $EuFeO$, $RCrO$ ($R = Eu, Y$)), в матрице которых не содержатся ионы разной валентности, обнаружены локальные области фазового расслоения со свойствами, подобными областям фазового расслоения в мультиферроиках RMn_2O_5 . В этих мультиферроиках области фазового расслоения обусловлены зарядовыми упорядочениями разно-валентных ионов $Mn^{3+}-Mn^{4+}$. Во всех ис-

следованных кристаллах наблюдался набор из 5-ти линий ферромагнитных резонансов от отдельных слоев сверхрешеток, представляющих собой области фазового расслоения. В RMn_2O_5 такие сверхрешетки формируются в объемных доменах матрицы и размещаются между исходными доменами, являясь по существу доменными стенками. В (YFeG , EuFeO , RCrO ($R = \text{Eu}$, Y)) подобные области фазового расслоения формируются непосредственно в доменных стенках. При этом флексо-магнитоэлектрические искажения в таких стенках обеспечивают появление в них $3d$ ионов с различной валентностью и с зарядовым упорядочением, т.е. возникает ситуация, подобная существующей в доменах матрицы мультиферроиков RMn_2O_5 . В результате в этих магнитных кристаллах возникают замороженные как суперпарамагнитные, так и суперпараэлектрические (мультиферроидные) области фазового расслоения. На примере YFeG [35] и YCrO [15] показано, что они существуют вплоть до комнатной температуры.

1. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zalesskii, and B. Kh. Khannanov, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 336001 (2013).
2. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and V. G. Zalesskii, *J. Phys.: Conds. Matter* **24**, 346002 (2012).
3. Е. И. Головенчиц, В. Х. Ханнанов, В. А. Санина, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 826 (2020).
4. V. Sanina, B. Khannanov, and E. Golovenchits, *Nanomaterials* **11**, 1664 (2021).
5. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guba, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **429**, 392 (2004).
6. Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunago, S. Kobayashi, I. Kagomiya, and K. Kohn, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434206 (2008).
7. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zalesskii, S. G. Lushnikov, M. P. Scheglov, S. N. Gvasaliya, A. Savvinov, R. S. Katiyar, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Rev. B* **80**, 224401 (2009).
8. Л. П. Горьков, *УФН* **168**, 655 (1998).
9. М. Ю. Коган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 533 (2001).
10. M. Yu. Kagan, K. I. Kugel, and A. L. Rakhmanov, *Phys. Rep.* **916**, 1 (2021).
11. J. Lorenzana, J. C. Castellani, and C. di Castro, *Europhys. Lett.* **57**, 704 (2002).
12. K. I. Kugel, A. L. Rakhmanov, A. O. Sboyshakov, F. V. Kustmarsev, N. Poccia, and A. Bianconi, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 014007 (2009).
13. M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, and A. N. Morozovska, *Phys. Rev. B* **78**, 134107 (2008).
14. B. Kh. Khannanov, V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and M. P. Scheglov, *J. Magn. Magn. Mater* **421**, 326 (2017).
15. В. А. Санина, Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, М. П. Щеглов, *ФТТ* **61**, 95 (2019).
16. B. Kh. Khannanov, V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and M. P. Scheglov, *Pis'ma v ZhETF* **103**, 274 (2016).
17. B. Kh. Khannanov, V. A. Sanina, and E. I. Golovenchits, *J. Phys. Conf. Ser.* **572**, 012046 (2014).
18. Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, *ФТТ* **62**, 257 (2020).
19. Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, *ФТТ* **62**, 660 (2020).
20. Б. Х. Ханнанов, В. Г. Залесский, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, Т. А. Смирнова, М. П. Щеглов, В. А. Боков, С. Г. Лушников, *ЖЭТФ* **157**, 523 (2020).
21. В. А. Санина, Л. М. Сапожникова, Е. И. Головенчиц, Н. В. Морозов, *ФТТ* **30**, 3015 (1988).
22. Е. И. Головенчиц, Н. В. Морозов, В. А. Санина, Л. М. Сапожникова, *ФТТ* **34**, 108 (1992).
23. V. G. Bar'yakhtar, V. A. Lvov, and D. A. Yablonskii, *Pis'ma ZhETF* **37**, 565 (1983).
24. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *УФН* **182**, 593 (2012).
25. I. I. Mazin, D. I. Khomskii, R. Lengsdorf, J. A. Alonso, W. G. Marshall, R. M. Ibberson, A. Podlesnyak, M. J. Martinez-Lope, and M. M. Abd-Elmeguid, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176406 (2007).
26. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casafs, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, and M. A. G. Aranda, *Phys. Rev. B* **64**, 094102 (2001).
27. J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, and P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **20**, 241 (1992).
28. J. A. Alonso, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, M. A. G. Aranda, M. J. Martínez-Lope, and M. T. Casais, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3871 (1999).
29. U. Staub, G. I. Meijer, F. Fauth, R. Allenspach, J. G. Bednorz, J. Karpinski, S. M. Kazakov, L. Paolasini, and F. d'Acapito, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126402 (2002).
30. J. S. Zhou, J. B. Goodenough, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 127204 (2005).
31. R. Lengsdorf, A. Barla, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, H. Micklitz, and M. M. Abd-Elmeguid, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 3355 (2004).
32. M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, and T. Takada, *Mater. Res. Bull.* **12**, 923 (1977).
33. K. Kuzushita, Sh. Morimoto, S. Nasu, and Sh. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2767 (2000).
34. A. R. Long, *Adv. Phys.* **31**, 587 (1982).
35. A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. V. Nikolaev, E. P. Nikolaeva, A. P. Pyatakov, and A. K. Zvezdin, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 182510 (2008).