

МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОМАГНЕТИКЕ YMn_2O_5 , ИНДУЦИРОВАННЫЕ СИЛЬНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, С. С. Кротов, Г. П. Воробьев,
К. И. Камиров, М. М. Лукина, М. М. Тегранчи*

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

Поступила в редакцию 18 ноября 2002 г.

Изучены магнитные, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства монокристаллов сегнетомангнетика YMn_2O_5 в сильных импульсных магнитных полях до 250 кЭ и в статических магнитных полях до 12 кЭ. При $T < T_N = 42$ К в YMn_2O_5 обнаружено существование поперечного слабоферромагнитного момента $\sigma_0 = 0.8$ Гс·см³/г, ориентированного вдоль оси a кристалла и обусловленного магнитоэлектрическим взаимодействием. При ориентации магнитного поля вдоль оси b , которая, по-видимому, является осью антиферромагнетизма, наблюдается спин-флоп-переход, который в свою очередь сопровождается скачками магнитострикции и электрической поляризации. При ориентации магнитного поля вдоль оси a кристалла при $H \approx 200$ кЭ температура сегнетоэлектрического перехода смещается с 20 до 25 К. Дан теоретический анализ полученных экспериментальных результатов в рамках феноменологической теории с учетом того, что уже в обменном приближении соединение YMn_2O_5 относится к неколлинеарным антиферромагнетикам.

PACS: 51.60.+a

1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные манганаты RMn_2O_5 (R — ион редкоземельного элемента), принадлежащие к орторомбической пространственной группе $Pbam$, согласно данным нейтронографии [1, 2], обнаруживают ниже $T_N = 40$ К антиферромагнитное упорядочение спинов ионов марганца, а в области низких температур наблюдается также упорядочение спинов редкоземельных ионов. В YMn_2O_5 (Y — немагнитный ион) спины ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} лежат в плоскости ab и образуют модулированную антиферромагнитную структуру с вектором распространения $\mathbf{k} = \{1/2, 0, 0.32\}$. Вблизи $T_c = 20$ К в YMn_2O_5 , согласно [3, 4], наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход, сопровождаемый возникновением спонтанной электрической поляризации вдоль оси b кристалла. Исследование магнитных и структурных фазовых переходов в соединениях RMn_2O_5 проводилось ранее в основном в слабых магнитных полях

(см., например, [5–7]). Между тем возникновение в сильных магнитных полях новых фазовых переходов, связанных с перестройкой магнитной и электрической подсистем, не вызывает сомнения. В связи с этим нами было предпринято изучение в сильных магнитных полях до 250 кЭ аномалий магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, возникающих при индуцированных полем фазовых переходах.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Монокристаллы сегнетомангнетика YMn_2O_5 , на которых проводились измерения, были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [5]. Магнитные свойства кристаллов в статических магнитных полях до 12 кЭ исследовались на торсионных магнитных весах с автокомпенсатором. Кривые намагничивания в сильных магнитных полях до 250 кЭ измерялись индукционным методом. Электрическая поляризация и магнитострик-

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

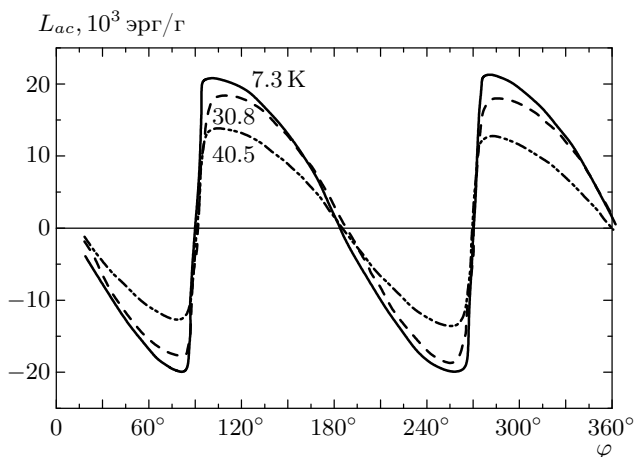


Рис. 1. Зависимости вращающего момента L от угла φ между направлением магнитного поля и осью a кристалла YMn_2O_5 при различных температурах, измеренные при $H = 11.2$ кЭ

ция, индуцированные сильным магнитным полем, измерялись по методике, описанной в [8].

Кривые вращающих моментов для кристалла YMn_2O_5 в плоскости ac описываются соотношением

$$L_{ac}(\varphi) = \frac{\Delta\chi_{ac}}{2} H^2 \sin 2\varphi \pm \sigma_0 H \sin \varphi,$$

где $\Delta\chi_{ac}$ — разность магнитных восприимчивостей, σ_0 — спонтанный магнитный момент, H — внешнее магнитное поле, φ — угол между направлением магнитного поля и осью a кристалла.

Как видно из рис. 1, на зависимости $L_{ac}(\varphi)$ наблюдаются характерные «срывы», свидетельствующие о наличии слабоферромагнитного момента вдоль оси a кристалла YMn_2O_5 . На рис. 2 приведена температурная зависимость слабоферромагнитного момента, полученного из кривых вращения, который возникает при температуре ниже $T_N = 42$ К и вблизи $T_c = 25$ К немного возрастает. Удельный слабоферромагнитный момент достигает значения $\sigma_0 = 0.8$ Гс · см³/г, что существенно выше наблюдаемой в [3] величины.

Наличие слабого ферромагнетизма в YMn_2O_5 обусловлено, по-видимому, скосом антиферромагнитных подрешеток марганца за счет взаимодействия типа Дзялошинского при учете магнитоэлектрических связей.

Нами также были измерены кривые намагничивания вдоль осей a, b, c кристалла в интервале температур 10–50 К в магнитных полях до 250 кЭ, которые показали наличие сильной анизотропии (рис. 3). Максимальная намагниченность наблюдалась вдоль

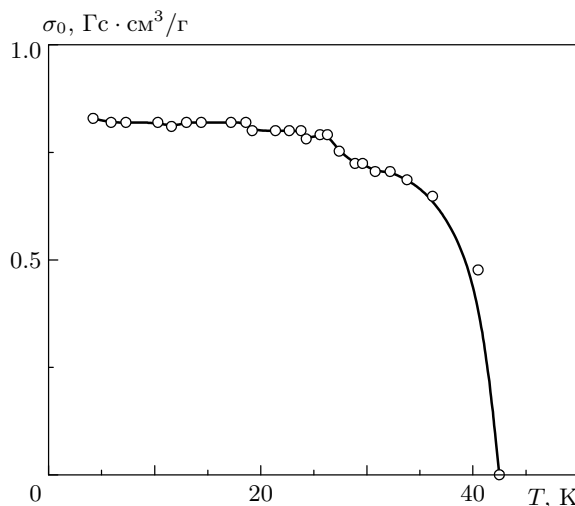


Рис. 2. Температурная зависимость слабоферромагнитного момента YMn_2O_5 вдоль оси a

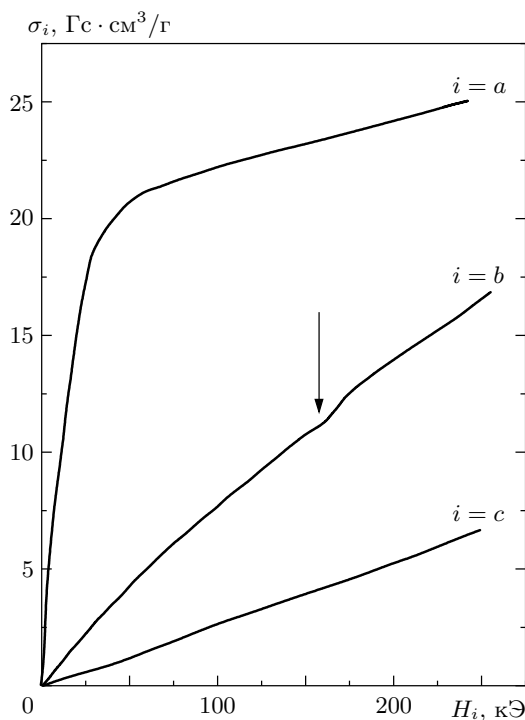


Рис. 3. Кривые намагничивания YMn_2O_5 вдоль осей a, b, c при температуре 15 К

оси a кристалла: сначала в поле до 50 кЭ намагниченность резко возрастала до 20 Гс · см³/г, а затем плавно увеличивалась с ростом поля. Когда поле \mathbf{H} направлено вдоль оси a , возрастание намагниченности с полем может происходить, по-видимому, за счет различных процессов. Прежде всего с ростом поля может наблюдаться увеличение угла ско-

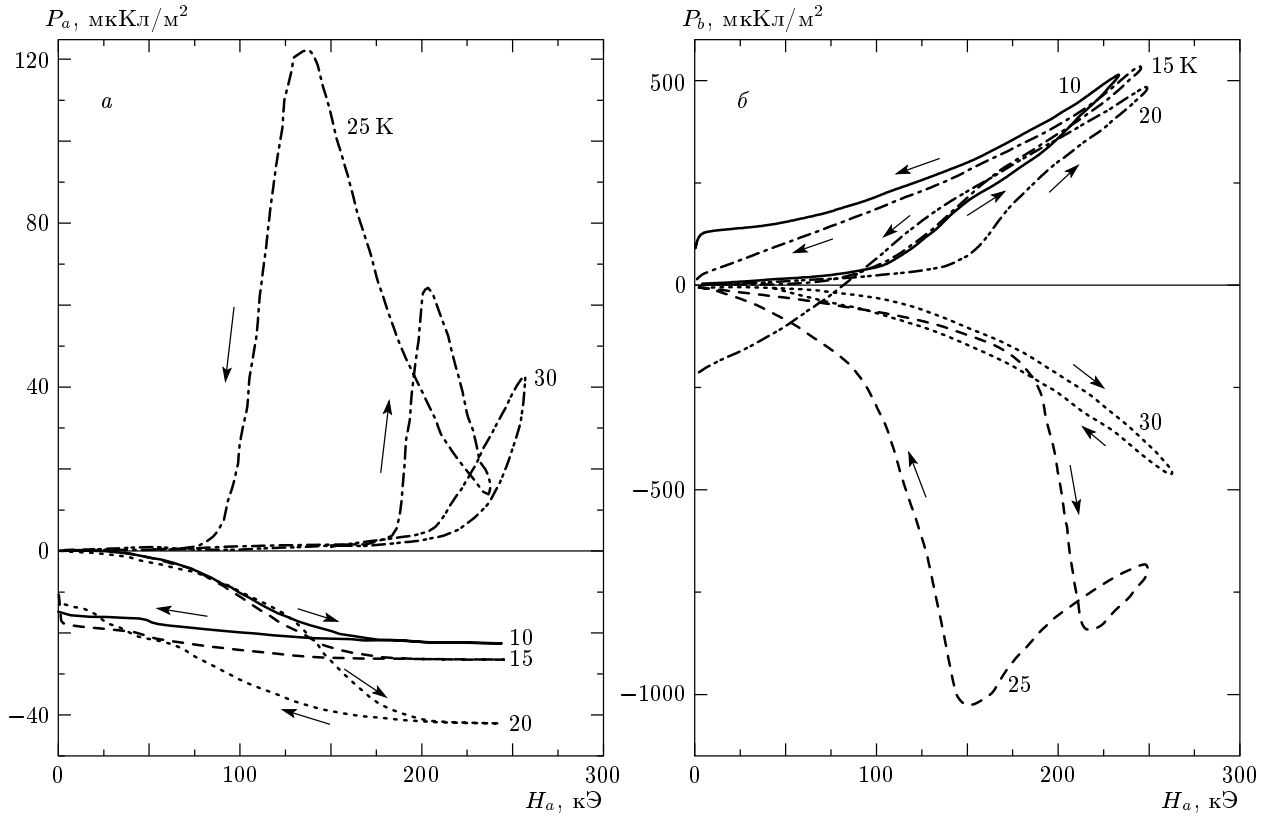


Рис. 4. Зависимости электрической поляризации YMn_2O_5 вдоль осей a (а) и b (б) от магнитного поля, направленного вдоль оси a , при различных температурах

са антиферромагнитных подрешеток марганца. Кроме того, учитывая сложность магнитной структуры YMn_2O_5 [1, 2], можно также предположить, что происходит «выворачивание» спинов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} сильным магнитным полем, а также частичное подавление модулированной спиновой структуры.

При наложении магнитного поля вдоль оси b , которая предположительно является осью антиферромагнетизма, на кривой намагничивания в достаточно сильном магнитном поле около 175 кЭ наблюдался излом, который, по-видимому, обусловлен переориентацией слабоферромагнитного момента от оси a к оси b кристалла.

При поле \mathbf{H} , направленном вдоль оси c , намагниченность практически линейно зависела от поля, не обнаруживая аномалий.

При ориентации магнитного поля вдоль различных кристаллографических направлений индуцировалась электрическая поляризация, причем максимальное значение поляризации возникало вдоль оси b , вдоль которой, согласно [4], наблюдалась спонтанная электрическая поляризация.

При ориентации поля вдоль оси a кристалла магнитоэлектрическая восприимчивость YMn_2O_5 (рис. 4) вдоль осей a и b изменяла знак при температуре 25 К аналогично тому, как это наблюдалось для EuMn_2O_5 при спонтанном переходе от несоизмеримой структуры к соизмеримой [9,10]. Как видно из рис. 4, при температуре 25 К зависимости электрической поляризации от магнитного поля имеют качественно другой характер, чем при других температурах. В частности, в поле около 200 кЭ наблюдаются резкие скачки электрической поляризации вдоль осей a и b , сопровождаемые значительным гистерезисом по полю, характерным для фазового перехода первого рода. Возможной причиной наблюдаемых аномалий электрической поляризации при этой температуре в поле $H = 200$ кЭ может быть индуцированное полем смещение вверх температуры сегнетоэлектрического перехода, который в отсутствие поля происходит, согласно [4], при 20 К. Существование эффекта смещения температуры сегнетоэлектрического перехода магнитным полем было предсказано с помощью простого

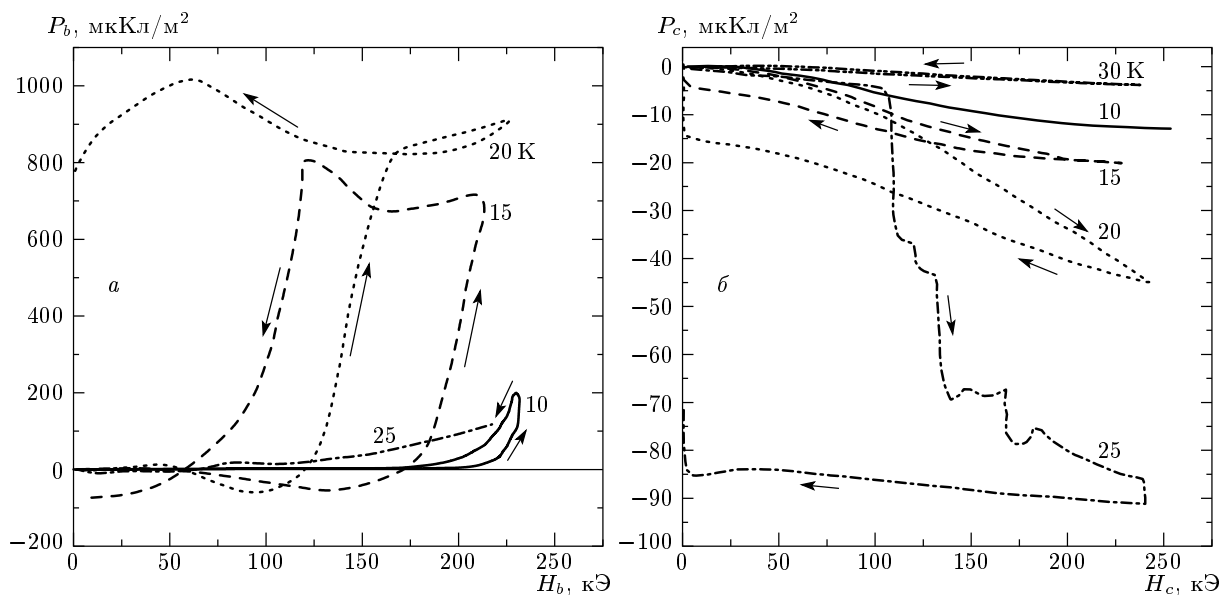


Рис. 5. Изотермы продольной электрической поляризации YMn_2O_3 вдоль осей b (а) и c (б) в зависимости от магнитного поля

термодинамического рассмотрения в работе [11]. Появлению скачка электрической поляризации могло также способствовать индуцирование полем перехода от несоизмерной фазы к соизмерной.

При измерении магнитоэлектричества $\lambda_a(H_a)$ было обнаружено ее возрастание с последующим сильным уменьшением ($\Delta\lambda = -2 \cdot 10^{-5}$) в интервале полей $150 \text{ кЭ} < H < 200 \text{ кЭ}$, где наблюдались аномалии электрических поляризаций $P_a(H_a)$ и $P_b(H_a)$ (рис. 4). Это указывает на то, что имеется корреляция между магнитоэлектрическими и магнитоупругими свойствами.

В поле \mathbf{H} , параллельном оси b , электрическая поляризация $P_b(H_b)$ вдоль этой оси в температурном интервале $20 \text{ К} < T < 40 \text{ К}$ имела сравнительно небольшую величину и квадратично зависела от поля вплоть до 250 кЭ (рис. 5а). Однако при $T \leq 20 \text{ К}$ характер зависимости качественно изменялся. В этом температурном интервале электрическая поляризация в полях $H \approx H_{cr}$ возрастала скачком (рис. 5а). Пороговые поля H_{cr} с ростом температуры уменьшались от 200 кЭ при 10 К до 150 кЭ при 20 К . Такой характер зависимости электрической поляризации от поля при низких температурах, очевидно, связан с появлением спонтанной электрической поляризации, которая, как упоминалось выше, возникает при $T < T_c = 20 \text{ К}$. Естественно предположить, что при переориентации магнитного момента от оси a к оси b (поворот на 90°) происходит изме-

нение знака электрической поляризации вдоль оси b аналогично тому, как это наблюдалось ранее для борацитов [12].

Процесс спиновой переориентации сопровождается, как правило, возникновением магнитоэлектрических деформаций. При измерении продольной магнитоэлектричества вдоль оси b в области низких температур при H_{cr} наблюдались резкие аномалии, которые коррелировали с характером зависимости электрической поляризации от поля.

В поле \mathbf{H} , параллельном оси c , электрическая поляризация $P_c(H_c)$ вдоль этой оси при $H < 100 \text{ кЭ}$ монотонно зависела от поля и имела максимальное значение при 20 К (рис. 5б). Однако в сильных магнитных полях $H > 100 \text{ кЭ}$ при 25 К наблюдался резкий многоступенчатый скачок электрической поляризации, сопровождаемый сильным гистерезисом по полю и эффектом последствия (рис. 5б). Возможно, что скачок электрической поляризации вдоль оси c в сильном магнитном поле обусловлен изменением неоднородного межплоскостного обмена при перестройке магнитной структуры при фазовом переходе от несоизмерной фазы к соизмерной.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При обсуждении изложенных выше экспериментальных результатов, касающихся особенностей антиферромагнитных, электрических и магнито-

электрических свойств системы YMn_2O_5 , напомним основные теоретические представления о ней в рамках феноменологического (симметричного) подхода в духе теории Ландау. Как известно, магнитные свойства этой системы определяются поведением как спинов ($\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$) ионов Mn^{3+} , так и спинов ($\mathbf{S}_5, \mathbf{S}_6, \mathbf{S}_7, \mathbf{S}_8$) иона Mn^{4+} . Для описания изменения симметрии системы в точке фазового перехода на основе данных эксперимента [1, 2, 10] воспользуемся результатами теории представлений пространственных групп (в данном случае группы $Pbam = D_{2h}^9$). Тогда, как показано в [13], антиферромагнитная структура, появляющаяся в точке Нееля T_N , будет характеризоваться двумерным магнитным представлением с параметром порядка, построенным на двух векторах антиферромагнетизма, \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 , причем $\mathbf{L}_1 \perp \mathbf{L}_2$. Как следует из инвариантного вида термодинамического потенциала Φ системы, в точке Нееля возникает обменно-неколлинеарная антиферромагнитная структура (обменный крест) [14], модулированная в меру неоднородного обмена вдоль оси c . Из магнитоэлектрических вкладов в термодинамическом потенциале Φ системы выделим слагаемое обменной природы,

$$\Phi_{ME}^{ex} = \alpha P_y (L_1^2 - L_2^2), \quad (1)$$

которое будет ответственно за появление несобственным образом ниже точки Нееля спонтанной электрической поляризации $P = P_y$. Это — так называемый антиферроэлектрический переход [15]. Из соответствующих вкладов релятивистской природы ограничимся вкладом

$$\Phi_{ME}^{rel} = P_y [K_1(L_{1x}^2 - L_{2x}^2) + K_2(L_{1y}^2 - L_{2y}^2)]. \quad (2)$$

Одним из наиболее неожиданных свойств нашей центрально-симметричной системы (для RMn_2O_5 точечная группа mmm) является наличие слабоферромагнитного момента, вызванного фазовым переходом в точке T_N , происходящим с изменением трансляционной симметрии и с возникновением спонтанной поляризации. Поэтому обсуждение данного эффекта заслуживает внимания. Как хорошо известно, при структурных изменениях в результате фазовых переходов наряду с появлением спонтанной поляризации вдоль одного направления может иметь место антисегнетоэлектрическое упорядочение вдоль других направлений [16]. Поскольку для нашей системы не удастся описать появление спонтанной намагниченности (слабого ферромагнетизма) на основе общепринятых механизмов, предположим (хотя этому имеются и косвенные свидетельства [10]), что в дан-

ной системе помимо сегнетоэлектрического упорядочения имеет место еще одно структурное (например, антисегнетоэлектрическое) упорядочение, характеризующееся двумерным (это принципиально) представлением, но уже немагнитным, задаваемым парой величин, P_1 и P_2 , отвечающих антисегнетоэлектрическому состоянию, посредством механизма типа предложенного в [17].

Тогда учтем в энергии системы еще следующие вклады (собственно антисегнетоэлектрический и магнитоантисегнетоэлектрический):

$$\Phi_{MAE} = \beta(P_1^2 + P_2^2) - \gamma(P_1^2 + P_2^2)(L_1^2 + L_2^2). \quad (3)$$

Помимо этого механизма, который накладывает вполне жесткие требования на величину и знак параметра взаимодействия γ в (3), можно предложить еще одно объяснение возможности антисегнетоэлектрического упорядочения. Из-за симметричных свойств системы удастся построить еще один инвариантный вклад, отвечающий энергии взаимодействия векторов антиферромагнетизма (описываемого парой \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2) и антисегнетоэлектричества (описываемого парой P_1 и P_2) вида

$$\Delta\Phi = \gamma_1(L_1^2 - L_2^2)(P_1^2 - P_2^2), \quad (4)$$

при этом требования к параметру γ_1 будут куда менее жесткими.

Учет переменных P_1 и P_2 позволяет получить еще один перекрестный вклад, который является самым важным магнитоэлектрическим вкладом (при условии эквивалентности представлений с базисами (P_1, P_2) и $(\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{M}), (\mathbf{L}_2 \cdot \mathbf{M})$):

$$\Phi_{MLE} = \Delta [P_1(\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{M}) + P_2(\mathbf{L}_2 \cdot \mathbf{M})], \quad (5)$$

где \mathbf{M} — вектор намагниченности.

Наличие последнего вклада приводит к появлению ниже точки Нееля специфического слабого ферромагнетизма, описываемого вектором \mathbf{M} , привязка которого к антиферромагнитной структуре задается не только векторами \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 , но и отношением величин P_1 и P_2 .

Тогда, в частности, при приложении сильного магнитного поля вдоль оси b система испытывает магнитную переориентацию на угол $\pi/2$ (спин-флоп-переход). Магнитное поле, приложенное вдоль оси a (поперек эффективного направления оси антиферромагнетизма), к спин-флоп-переходу не приводит, что согласуется с экспериментом. Из соотношения (2) легко понять, что получаемая в силь-

ном магнитном поле переориентация обменного креста приведет в точке перехода к скачку в зависимости $P_y(H_y)$, что также экспериментально наблюдалось.

Исследование магнитоэлектрического взаимодействия соединений типа RMn_2O_5 интересно еще и тем, что в духе классификации [18] они, по-видимому, являются антитороиками. Кроме того, в точке Нееля появляется спонтанным образом еще один структурный аксиальный, инвариантный относительно инверсии времени вектор \mathbf{G} (дуальный антисимметричной части тензора смещений, т.е. соответствующий деформации кручения), в меру неколлинеарности антиферромагнитной структуры, причем $\mathbf{G} \propto \mathbf{L}_1 \times \mathbf{L}_2$.

4. ВЫВОДЫ

В монокристаллах сегнетомагнетика Ym_2O_5 при $T < T_N = 42$ К обнаружено существование спонтанного слабоферромагнитного момента вдоль оси a кристалла ($\sigma_0 = 0.8$ Гс \cdot см³/г), возникающего под влиянием магнитоэлектрических взаимодействий. Изучены аномалии магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств Ym_2O_5 при индуцированных магнитным полем $H \leq 250$ кЭ магнитных и структурных фазовых переходах. Сильное магнитное поле вдоль оси a смещает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. В поле \mathbf{H} , параллельном оси b , наблюдается спин-флоп-переход, сопровождаемый изменением знака спонтанной поляризации.

Дано теоретическое объяснение перечисленных выше экспериментальных результатов в рамках теории представлений пространственных групп. Показано, что основную роль играет приближение обменной симметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 01-02-16468, 00-15-96695).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Buisson, Phys. Stat. Sol. (a) **17**, 191 (1973).
2. C. Wilkinson, F. Sinclair, P. Gardner, J. B. Forsyth, and B. M. Wanklyn, J. Phys. C **14**, 1671 (1981).
3. A. Ikeda and K. Kohn, Ferroelectrics **169**, 75 (1995).
4. A. Inomata and K. Kohn, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 2673 (1996).
5. В. А. Санина, Л. М. Сапожникова, Е. И. Головенчиц, Н. В. Морозов, ФТТ **30**, 3015 (1988).
6. Е. И. Головенчиц, Н. В. Морозов, В. А. Санина, Л. М. Сапожников, ФТТ **34**, 108 (1992).
7. T. Doi and K. Kohn, Phase Transitions **38**, 273 (1992).
8. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Д. В. Белов и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 302 (1999).
9. Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev et al., J. Magn. Magn. Mat. **188**, 237 (1998).
10. V. Polyakov, V. Plakhty, M. Bonnet et al., Physica B **297**, 208 (2001).
11. Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, S. S. Krotov et al., Ferroelectrics **279**, 165 (2002).
12. Л. Н. Батуров, Н. А. Соколов, Б. И. Альшин, ФТТ **25**, 1994 (1998).
13. А. В. Лесняк, Дисс. . . канд. физ.-матем. наук, МГУ, Москва (2002).
14. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, ЖЭТФ **70**, 1522 (1976).
15. Е. А. Туров, А. В. Колчанов, В. В. Меньшин и др., *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Физматлит, Москва (2001), с. 259.
16. Г. А. Смоленский, *Физика сегнетоэлектрических явлений*, Наука, Москва (1985), с. 319.
17. J. Holakovsky, Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 615 (1973).
18. H. Schmid, Ferroelectrics **252**, 41 (2001).