

О ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМАХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СЕМЕЙСТВЕ ОКСИДОВ RMn_2O_5

А. М. Кадомцева*, С. С. Кротов, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, М. М. Лукина

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

Поступила в редакцию 15 июня 2004 г.

Проведено комплексное исследование магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств в области низких температур в сильных магнитных полях до 250 кЭ в монокристаллах ErMn_2O_5 , свойства которых сопоставлялись с ранее полученными результатами для монокристалла YMn_2O_5 . В рамках теории представлений пространственной группы $P6am-D_{2h}^9$ рассмотрены возможные механизмы разнообразных спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходов, наблюдаемых в этих соединениях. Показана принципиальная роль биквадратного обмена в формировании (и взаимопревращении) наблюдавшихся нейтронографически магнитных структур в соединениях RMn_2O_5 .

PACS: 51.60.+a

1. ВВЕДЕНИЕ

Семейство антиферромагнитных сегнетоэлектриков — редкоземельных манганатов RMn_2O_5 (где R^{3+} — редкоземельный ион от Nd до Lu, либо Y, либо Bi) — привлекает большое внимание исследователей из-за особенностей магнитоэлектрических взаимодействий в этих соединениях, характеризующихся тесно взаимосвязанными магнитными и структурными фазовыми превращениями.

Согласно нейтронографии [1] при $T_N \sim 40$ К в системах RMn_2O_5 возникает пространственно-модулированная спиновая структура ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , расположенных в ab -плоскости с вектором структуры $k = \{1/2, 0, \tau\}$. В области низких температур упорядоченную модулированную структуру могут образовать также спины редкоземельных ионов. В работе [2] было показано, что в YMn_2O_5 ниже антиферромагнитного фазового перехода возникает и несобственное электрическое упорядочение.

В целом ряде упомянутых манганатов, например, в YMn_2O_5 вблизи $T_C = 20$ К наблюдается (согласно [3, 4]) сегнетоэлектрический фазовый переход, при этом спонтанная электрическая поляризация направлена вдоль оси b . В работе [2] в монокристалле YMn_2O_5 были обнаружены новые ин-

дуцированные сильным магнитным полем фазовые переходы, природа которых не была окончательно установлена.

Помимо YMn_2O_5 нами изучены также механизмы новых фазовых переходов в ErMn_2O_5 как самих по себе, так и в плане сопоставления с полученными ранее [2] данными для YMn_2O_5 с целью выявления общих закономерностей в поведении систем RMn_2O_5 . Относительно магнитной структуры ионов Mn в ErMn_2O_5 в литературе имеются противоречивые сведения. Согласно [1] спины ионов Mn в ErMn_2O_5 образуют ниже $T_N = 40$ К геликоидальную структуру спинов, лежащих в ab -плоскости, тогда как в [5] установлено, что ниже 25 К спины ионов Mn образуют амплитудно-модулированную структуру в ac -плоскости, а спины ионов Er^{3+} упорядочены вдоль оси c кристалла. В ErMn_2O_5 в отличие от YMn_2O_5 вблизи 20 К не наблюдалось сегнетоэлектрического перехода, так как был сдвинут в область более высоких температур.

С целью уточнения характера магнитного и электрического упорядочения в ErMn_2O_5 , а также для выяснения в целом механизмов наблюдаемых в RMn_2O_5 переходов нами проводились сопоставления магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов YMn_2O_5 [2] и ErMn_2O_5 в сильных импульсных магнитных полях до 250 кЭ в интервале температур 10–50 К.

*E-mail: kadomts@plms.phys.msu.ru

Как показано в нашей работе, многие особенности взаимной обусловленности происходящих магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов удастся объяснить с учетом как изотропных обменных взаимодействий, так и особого антисимметричного обмена пар ионов $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$.

Низкотемпературное собственное магнитное упорядочение редкоземельной подсистемы ионов R^{3+} (в случае, если R-ион характеризуется магнитным моментом) приводит в силу анизотропии R-Mn-обмена [6] к дополнительным интересным особенностям в поведении указанных систем.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Насколько нам известно, несмотря на уже вполне долгую и насыщенную результатами историю исследования систем RMn_2O_5 [7, 8], никто из авторов упомянутых исследований не взял на себя труд по построению единой картины поведения указанных выше систем с их разнообразными возникающими в поле и без него фазовыми превращениями. Именно поэтому нам представляется уместным в данной работе наряду с изложением результатов очередной серии экспериментальных исследований более подробно остановиться и на теоретической стороне дела, ограничиваясь приближением, достаточным для объяснения большинства имеющихся в настоящее время экспериментальных результатов.

Поскольку в элементарную ячейку соединения RMn_2O_5 входят как четыре иона Mn^{3+} (4*h*-позиция), так и четыре иона Mn^{4+} (4*f*-позиция), для описания магнитных свойств наших систем прежде всего перейдем к линейным комбинациям спинов $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ ионов Mn^{3+} и к соответствующим магнитным модам спинов $\mathbf{S}_5, \mathbf{S}_6, \mathbf{S}_7, \mathbf{S}_8$ ионов Mn^{4+} по формулам

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, & \mathbf{A}' &= \mathbf{S}_5 - \mathbf{S}_6 - \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_8, \\ \mathbf{G} &= \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, & \mathbf{G}' &= \mathbf{S}_5 - \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_7 - \mathbf{S}_8, \\ \mathbf{C} &= \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, & \mathbf{C}' &= \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_6 - \mathbf{S}_7 - \mathbf{S}_8, \\ \mathbf{F} &= \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, & \mathbf{F}' &= \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_8. \end{aligned} \quad (1)$$

Использованная в (1) нумерация ионов следует рассмотрению, предложенному как в основополагающей работе [9], так и затем в [1]. Симметрия и кратность занимаемых ионами R^{3+} (4*g*-позиция) мест в элементарной ячейке также свидетельствуют при определении в рамках теории симметрии соответствующих магнитных вкладов в энергию системы

в пользу введения и для магнитоупорядоченных ионов R^{3+} симметризованных комбинаций типа (1). Как будет ясно из дальнейшего (по аналогии с марганцевой подсистемой), параметр соответствующего АФМ-упорядочения будет также характеризоваться двумерным представлением, с индуцированием в силу магнитоэлектрического взаимодействия квадратичного по параметру порядка отклика электрической поляризации [6]. Наряду с описанием упорядочения собственно системы спинов R^{3+} -ионов упомянутые выше симметризованные комбинации спинов наиболее целесообразны и при обсуждении влияния на свойства исследуемой системы обменных энергий пар ионов $\text{Mn}^{3+}-\text{R}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}-\text{R}^{3+}$, так называемого *f-d*-обмена, и выше температуры собственно упорядочения редкоземельной подсистемы (что в нашем случае обусловлено, как легко показать, эквивалентностью соответствующих неприводимых представлений).

Для описания наблюдаемого в эксперименте [1] изменения симметрии системы в точке фазового перехода при температуре Нееля T_N в духе подхода Ландау [10] воспользуемся теорией представлений пространственных групп (в данном случае группы *Pbam*) и теорией обменной симметрии [11]. Тогда в соответствии с [11] и [9] антиферромагнитную структуру с волновым вектором $k = \{1/2, 0, \tau\}$, появляющаяся в точке Нееля T_N (с учетом того, что, как следует из прецизионных экспериментов по определению магнитных структур RMn_2O_5 [8], $\tau \approx 0.26-0.5$), будем в обменном приближении описывать двумерным представлением Γ_1 [9], построенным на двух векторах антиферромагнетизма \mathbf{A} и \mathbf{G} , реализующих (как следует из эксперимента [1]) основной двумерный параметр АФМ-упорядочения. Нетрудно убедиться, что и пары векторов $\{\mathbf{C}, -\mathbf{F}\}$ и $\{\mathbf{C}', \mathbf{F}'\}$ будут отвечать тому же двумерному представлению Γ_1 , что и параметр порядка. При этом пара векторов $\{\mathbf{G}', -\mathbf{A}'\}$ отвечает второму двумерному представлению Γ_2 [9].

Приведем вкратце основные соображения по построению термодинамического потенциала системы RMn_2O_5 (для ознакомления с деталями предлагаем обратиться к ссылке [13] из работы [2]). Учет билинейных обменных инвариантов позволяет выписать «диагональный» вклад $\Delta\Phi_{ind}^{(2)}$ (касающийся пока только марганцевой подсистемы)

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{ind}^{(2)} &= \frac{1}{2}\Lambda_1(A^2 + G^2) + \frac{1}{2}\Lambda_2(C'^2 + F'^2) + \\ &+ \frac{1}{2}\Lambda_3(A'^2 + G'^2) + \frac{1}{2}\Lambda_4(C^2 + F^2). \end{aligned} \quad (2)$$

Смешанные обменные инварианты второго порядка, отвечающие за взаимодействия между спиновыми подсистемами, получим в виде

$$\Delta\Phi_{int}^{(2)} = \Lambda_{12}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}' + \mathbf{G} \cdot \mathbf{F}') + \Lambda_{13}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C} - \mathbf{G} \cdot \mathbf{F}) + \Lambda_{23}(\mathbf{C} \cdot \mathbf{C}' - \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}'). \quad (3)$$

Руководствуясь данными эксперимента [1] и основными идеями теории Ландау [10], можно утверждать, что при температуре фазового перехода T_N будут выполнены соотношения

$$\begin{aligned} \Lambda_1(T_N) = 0, \quad \Lambda_2(T_N) > 0, \\ \Lambda_3(T_N) > 0, \quad \Lambda_4(T_N) > 0. \end{aligned} \quad (4)$$

В «нулевом приближении» соотношения (4) приведут к тому, что сразу ниже температуры T_N будут, во-первых, выполнены условия

$$\mathbf{C}' = \mathbf{F}' = \mathbf{A}' = \mathbf{G}' = \mathbf{F} = \mathbf{C} = 0, \quad (5a)$$

во-вторых, учитывая условие унимодулярности [12] (одинаковости величин соответствующих спинов) соотношение

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{G}) = 0, \quad (5b)$$

что применительно к спинам $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ и \mathbf{S}_4 и при условии, что $A^2 \neq 0, G^2 \neq 0$, будет означать, что $\mathbf{S}_1 = -\mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3 = -\mathbf{S}_4, (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2) \perp (\mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4)$. Таким образом, из соотношений (5a) и (5b) мы приходим к выводу, что в результате фазового АФМ-перехода в нашей орторомбической системе реализуется основная обменно-неколлинеарная антиферромагнитная структура — «обменный крест». Наличие перекрестных слагаемых в энергии системы (3) (и более детальный анализ данных эксперимента [1]) требует более аккуратного подхода. С учетом сказанного выше для дальнейшего рассмотрения обменный квадратичный вклад в термодинамический потенциал будет включать следующие слагаемые:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\Phi}^{(2)} = \frac{1}{2}\Lambda_1(A^2 + G^2) + \Lambda_{12}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}' + \mathbf{G} \cdot \mathbf{F}') + \\ + \frac{1}{2}\Lambda_2(C'^2 + F'^2). \end{aligned} \quad (6)$$

Для учета эффектов неоднородного обмена мы могли бы добавить в выражение (6) обменные градиентные слагаемые и считать векторные пары $\{\mathbf{A}, \mathbf{G}\}$ и $\{\mathbf{C}', \mathbf{F}'\}$ зависящими от координаты z . Как будет ясно из дальнейшего, для объяснения большинства известных к настоящему времени особенностей

макроскопического поведения систем RMn_2O_5 в интересующем нас интервале температур достаточно ограничиться «главным» приближением и на данной стадии явным образом не учитывать вклады, обусловленные неоднородным обменом. Тем не менее их учет может быть легко проделан по теории возмущений, чего данная работа не содержит.

Полученное выражение (6) с целью выделения «истинных» независимых магнитных мод нашей системы (соответствующим поворотом в спиновом пространстве) необходимо диагонализировать, так что основное состояние системы будет представлять собой определенную комбинацию одновременно упорядочивающихся спинов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} при затравочной роли подсистемы спинов Mn^{3+} . Будем в дальнейшем считать, что соответствующие тривиальные процедуры выполнены и результирующий обменный вклад второго порядка $\Delta\Phi^{(2)}$ в новых переменных примет вид

$$\Delta\Phi^{(2)} = \frac{1}{2}\tilde{\Lambda}_2(\tilde{A}^2 + \tilde{G}^2) \quad (7)$$

(мы ограничились обменным вкладом от основной упорядочивающейся моды), где пара переменных $\{\tilde{A}, \tilde{G}\}$ также образует базис двумерного представления Γ_1 .

Помимо очевидного (стабилизирующего) обменного вклада четвертого порядка

$$\Delta\Phi_1^{(4)} = \frac{1}{2}\Lambda_4^{(1)}(\tilde{A}^2 + \tilde{G}^2)^2 \quad (8)$$

учтем из-за близости энергий различных магнитных фаз системы RMn_2O_5 [1] и специфический биквадратный однородный обмен [12]

$$\Delta\Phi_2^{(4)} = \frac{1}{4}\Lambda_4^{(2)}(\tilde{A}^2 - \tilde{G}^2)^2. \quad (9)$$

Происхождение последнего слагаемого обусловлено тем, что функция $\tilde{A}^2 - \tilde{G}^2$ является базисом одномерного представления группы $Pbam$ [9], по которому, в частности, преобразуется и составляющая P_y вектора электрической поляризации (см. далее). Именно последнее слагаемое (9) играет существенную роль при объяснении нейтронографических данных [1] (наличия трех типов магнитных фаз) и, что особенно важно, при интерпретации экспериментальных результатов по специфической спиновой переориентации (имеющей место в точке $T^*, \Lambda_4^{(2)}(T^*) = 0$) с образованием двухдоменного магнитного состояния — либо $\tilde{\mathbf{G}} \neq 0, \tilde{\mathbf{A}} = 0$, либо $\tilde{\mathbf{G}} = 0, \tilde{\mathbf{A}} \neq 0$. Нетрудно убедиться, что отмеченное выше в точке

T^* магнитное превращение из-за наличия изотропно-обменного магнитоэлектрического вклада

$$\Delta\Phi_{ME}^{(ex)} = \alpha_1 P_y (\tilde{A}^2 - \tilde{G}^2) \quad (10)$$

будет сопровождаться спонтанным появлением вектора электрической поляризации (несобственным сегнетоэлектрическим переходом) с противоположными направлениями вектора электрической поляризации P_y в различных магнитных доменах. Очевидно, вклад (10) обращается в нуль при $T > T^*$, когда $\Lambda_4^{(2)} > 0$ и $\tilde{\mathbf{A}} = \tilde{\mathbf{G}}$. Подчеркнем, что вклад (10) принципиально обусловлен двумерностью параметра порядка, причем, в частности, преобразование инверсии $\bar{1}$ приводит к следующим преобразованиям базисных функций $\bar{1}\tilde{\mathbf{A}} = -\tilde{\mathbf{G}}$, $\bar{1}\tilde{\mathbf{G}} = -\tilde{\mathbf{A}}$, а значит и $\bar{1}(\tilde{A}^2 - \tilde{G}^2) = \tilde{G}^2 - \tilde{A}^2$. Для любых двух других генераторов группы $Pbam$ (см. [9]) инвариантность выражения (10) проверяется столь же просто. Отметим, что ниже температуры Нееля T_N (при $T^* < T < T_N$), но уже в меру релятивистских взаимодействий из-за наличия антисимметричного обменного вклада

$$\Delta\Phi_{ME}^{(rel)} = \alpha_2 P_y [\tilde{\mathbf{G}} \times \tilde{\mathbf{A}}]_z \quad (11)$$

также несобственным путем появляется вектор спонтанной электрической поляризации P_y . Таким образом, общий для систем $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ результат состоит в том, что в точке Нееля происходит собственный антиферромагнитный и одновременно в меру (11) несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход. В выражении (11) мы учли в соответствии с экспериментом, что «антиферромагнитный крест» из спинов $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ из-за анизотропии ложится в плоскость ab . В случае, когда спины ионов Mn -подсистемы в точке Нееля ложатся в ac -плоскость, вектор электрической поляризации в силу механизма (11) появиться не может, но тогда спонтанная электрическая поляризация в силу механизма (10) появится ниже, в точке магнитной переориентации. Легко убедиться из вида магнитоэлектрических вкладов $\Delta\Phi_{ME}^{(ex)}$ и $\Delta\Phi_{ME}^{(rel)}$, что они оба сохраняют вид, если неоднородность магнитной структуры вдоль оси c имеет геликоидальный характер (спины лежат в плоскости ab), а обменный вклад останется неизменным по форме и при образовании амплитудно-модулированной магнитной структуры (когда спины лежат в плоскости ac). С точки зрения картины перестройки спинов отмеченный выше спин-переориентационный переход в точке T^* , очевидно, сводится к следующему [12]. При возникновении АФ-состояния в точке T_N , когда

$$G^2 = A^2, \quad \mathbf{G} \perp \mathbf{A}, \quad (12)$$

что отвечает фазе (1a) из [1], пары антиферромагнитно-упорядоченных спинов $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ и $\mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ устанавливаются поперек друг другу с образованием обменного креста, когда $(\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2) \perp (\mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4)$, $|\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2| = |\mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4|$. Нетрудно показать, что в этой фазе (равноплечего креста) в соответствии с общим термодинамическим рассмотрением магнитная восприимчивость в принятом обменном приближении будет изотропна, т.е. будет выполняться термодинамическое соотношение $\chi_{\perp} = \chi_{\parallel}$. Очевидно, при понижении температуры и прохождении величины $\Lambda_4^{(2)}$ через нуль в точке T^* в системе реализуется внутренний собственный спин-флоп, при котором антиферромагнитно-связанная пара спинов $\mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ встает вдоль пары спинов $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$. При этом, если $\mathbf{S}_3 \sim \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_4 \sim \mathbf{S}_2$, то получаем \mathbf{G} -доменное состояние — фазу II(a) из [1], если же будет выполнено условие $\mathbf{S}_3 \sim -\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_4 \sim -\mathbf{S}_2$, то получаем \mathbf{A} -доменное состояние — фазу (IIb) из работы [1]. Отсюда, в частности, следует, что вблизи температуры $T \approx T^*$, когда $\Lambda_4^{(2)} \geq 0$, наша система под действием магнитного поля проявит резкие магнитоэлектрические свойства. С другой стороны, становится понятной наблюдаемая в работе [3] роль (ниже температуры T^*) поля электрического отжига \mathbf{E}_b , которое, монодоменизируя в силу магнитоэлектрического взаимодействия образец в ту или другую сторону, обнаруживает, в свою очередь, наличие в образце двух сегнетоэлектрических доменов — $P_y > 0$ и $P_y < 0$ [3].

В случае, когда в соединении $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ редкоземельным ионом будет Er^{3+} , в исследуемой системе из-за сильно анизотропного поведения ионов Er , спины которых устанавливаются вдоль оси c , возможен также ориентационный переход спинов Mn -подсистемы. Действительно, из-за анизотропного $f-d$ -обмена спины ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} из исходной ab -плоскости могут переориентироваться в ac -плоскость. При этом чем сильнее будет в системе $f-d$ -обмен, тем выше будет температура такого перехода, т.е. даже выше температуры собственного упорядочения системы редкоземельных ионов.

С учетом изложенного становятся понятными и наблюдавшиеся особенности поведения магнитоэлектрической восприимчивости в области низкотемпературного ($T_{N2} \sim 10$ К) собственного магнитного упорядочения системы редкоземельных ионов, когда появляющаяся добавочная электрическая поляризация зависела от температуры как квадрат параметра магнитного упорядочения [13].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы RMn_2O_5 были выращены методом спонтанной кристаллизации [14]. Кривые намагничивания в сильных импульсных магнитных полях измерялись индукционным методом. Электрическая поляризация и магнитострикция в сильных магнитных полях до 250 кЭ измерялись по методике, описанной в работе [15].

В данной работе проводилось экспериментальное исследование магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов ErMn_2O_5 и сопоставление их с результатами, полученными ранее для монокристаллов Ym_2O_5 [2].

Рассмотрим вначале индуцированный магнитным полем фазовый переход в системе Ym_2O_5 с немагнитным редкоземельным ионом. В работе [2] в монокристаллах Ym_2O_5 в области низких температур были обнаружены индуцированные сильным магнитным полем $H \parallel b$ новые фазовые переходы, природа которых не была полностью установлена. Как отмечалось в [2], индуцированная магнитным полем продольная электрическая поляризация вдоль оси b кристалла, $P_b(H_b)$, имела существенно различный характер при $20 \text{ K} \leq T \leq T_N = 40 \text{ K}$ и $10 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$. В температурном интервале 10–20 К электрическая поляризация $P_b(H_b)$ при некотором значении порогового поля H_{cr} возрастала скачком, тогда как при температурах $20 \text{ K} \leq T \leq 40 \text{ K}$ поляризация $P_b(H_b)$ была невелика и квадратично зависела от поля вплоть до 250 кЭ. Различие зависимостей электрической поляризации от поля при высоких ($T > 20 \text{ K}$) и низких ($T < 20 \text{ K}$) температурах дает основание предположить, что магнитные структуры Ym_2O_5 при указанных температурах различаются. Согласно данным нейтронографического исследования [1], магнитная структура RMn_2O_5 допускает три типа магнитных фаз, и с изменением температуры возможны фазовые переходы между различными фазами. В системе Ym_2O_5 ниже T_N магнитная структура в ab -плоскости является модулированной [1] и согласно теории (смотри выше) ее в обменном приближении можно характеризовать двумерным параметром порядка, построенным на двух векторах антиферромагнетизма \mathbf{G} и \mathbf{A} , причем $|\mathbf{G}| = |\mathbf{A}|$ и $(\mathbf{G} \cdot \mathbf{A}) = 0$. Эта структура соответствует типу I в [1]. Поскольку в этой фазе магнитная восприимчивость χ будет изотропной ($\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$), индуцированные магнитным полем фазовые переходы реализоваться не могут, о

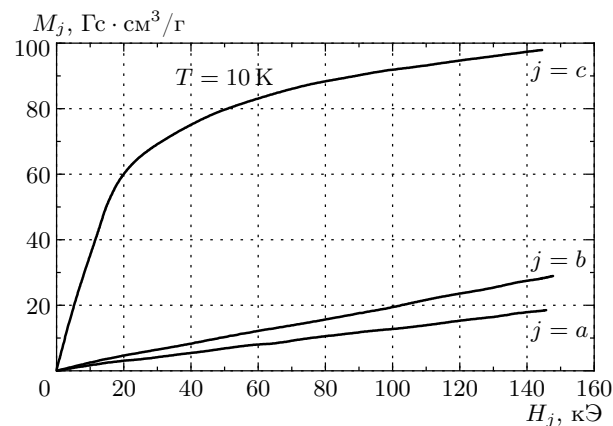


Рис. 1. Кривые намагничивания ErMn_2O_5 вдоль осей a, b, c при температуре 10 К

чем свидетельствуют экспериментальные данные в интервале температур 20–40 К. При понижении температуры до $T^* = 20 \text{ K}$, при которой в выражении для биквадратного обмена (4) $\Lambda_4^2(T^*) = 0$ возникает, по-видимому, спин-переориентационный переход в фазу II [1], когда $\mathbf{A} = 0$, $\mathbf{G} \neq 0$ и обменный крест образуется с не равными по величине векторами \mathbf{G} и \mathbf{F} ($|\mathbf{G}| \gg |\mathbf{F}|$ и $(\mathbf{F} \cdot \mathbf{G}) = 0$). Это и создает предпосылки для индуцирования магнитным полем $H \parallel b$ спин-переориентационных переходов, сопровождаемых скачками электрической поляризации, как это и наблюдалось в [2].

При рассмотрении свойств ErMn_2O_5 помимо указанных механизмов, приводящих к перестройке магнитной структуры спинов Mn, следует еще учесть изменение анизотропии за счет Er–Mn-взаимодействия, роль которого особенно возрастает в области низких температур. За ориентацию магнитного момента ионов Er^{3+} , имеющих основное состояние $I_{15/2}$ ($4f$), ответственно кристаллическое поле, которое выстраивает спины Er^{3+} вдоль оси c . Обменное поле, действующее на редкоземельные ионы в ErMn_2O_5 , значительно слабее поля анизотропии, в связи с чем во внешнем магнитном поле в этих соединениях возможны метамагнитные переходы типа спин-флипа (схлопывание редкоземельных антиферромагнитных подрешеток). При метамагнитных переходах спины ионов марганца вследствие Er–Mn-взаимодействия также переориентируются.

Кривые намагничивания монокристалла ErMn_2O_5 вдоль оси c кристалла, вдоль которой упорядочиваются спины Er^{3+} , свидетельствовали о резком возрастании при $T = 10 \text{ K}$ магнитного

момента, до $100 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ в сильных магнитных полях (рис. 1), что ассоциируется с метамагнитным переходом упорядоченных спинов Er^{3+} , приводящим также к перестройке марганцевой подсистемы. Намагниченность вдоль осей a и b кристалла имела существенно меньшую величину и линейно зависела от магнитного поля (рис. 1). При приложении магнитного поля $H \parallel b$ при температурах ниже $T_N = 41 \text{ К}$ электрическая поляризация $P_b(H_b)$ зависела от магнитного поля квадратично и не обнаруживала индуцированных полей аномалий. Это указывает, по-видимому, на то, что упорядочение магнитной подсистемы в ErMn_2O_5 происходит, как и в YMn_2O_5 , при высоких температурах [1] по типу 1. Образованный при этом «равноплечный крест» из спинов Mn в силу изотропной восприимчивости ($\chi_{\perp} = \chi_{\parallel}$) не способствует возникновению индуцированных фазовых переходов при $H \parallel b$. При намагничивании кристалла ErMn_2O_5 вдоль оси c индуцировалась электрическая поляризация вдоль различных кристаллографических направлений, которая была максимальна вдоль оси b и сложным образом зависела от поля и от температуры (рис. 2). В области низких температур, $10 \text{ К} \leq T < 20 \text{ К}$, в слабых магнитных полях, равных примерно 20 кЭ , наблюдалась отрицательная аномалия поляризации, которая резко изменяла знак с ростом поля (рис. 2а), что связано, по-видимому, с перестройкой магнитной структуры эрбиевой и марганцевой подсистем, о чем свидетельствует также характер зависимости магнитострикции от поля в этой области температур (рис. 3). При дальнейшем росте поля поляризация вторично изменяла знак (см. кривые при температурах 15 К и 16 К на рис. 2а), что, возможно, связано с изменением соотношения вкладов от различных подсистем.

Следует отметить, что аномалии возникали не только в области низких температур, но и при $30 \text{ К} < T < 40 \text{ К}$, где при $H = H_{cr}$ наблюдались скачки поляризации, связанные, возможно, со спиновой переориентацией (рис. 2а). Наличие индуцированных полей аномалий поляризации при $H \parallel c$ ниже T_N указывает, по-видимому, на то, что спиновая переориентация марганцевой подсистемы под влиянием Er–Mn-обмена происходит с выходом спинов из ab -плоскости к оси c . Естественно предположить, что с понижением температуры вблизи $T_R = 30 \text{ К}$ вследствие Er–Mn-взаимодействия спины ионов марганца переориентируются из плоскости ab в плоскость ac . Это согласуется с данными прецизионного нейтронографического исследования [5], выполненного на монокристалле ErMn_2O_5 , где было показано,

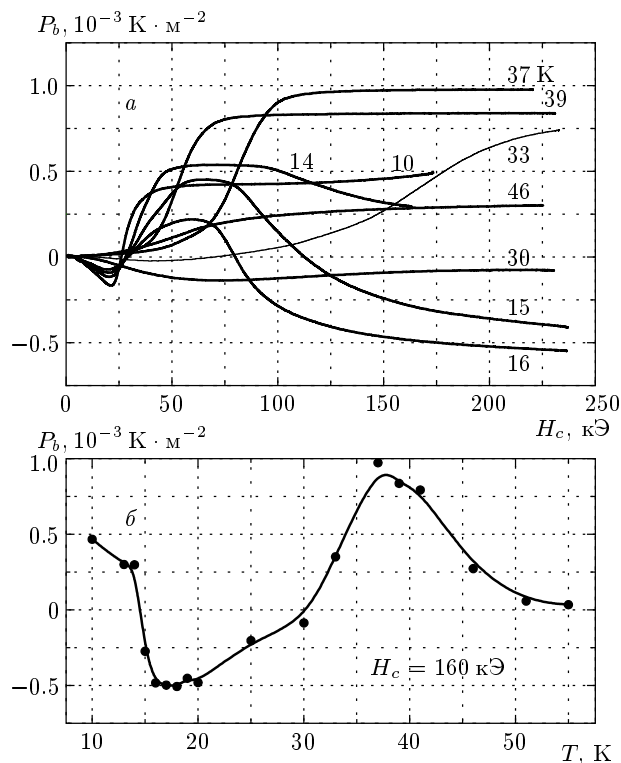


Рис. 2. Зависимости электрической поляризации вдоль оси b для монокристалла ErMn_2O_5 : а) от магнитного поля, направленного вдоль оси c , при различных температурах; б) от температуры при $H_c = 160 \text{ кЭ}$

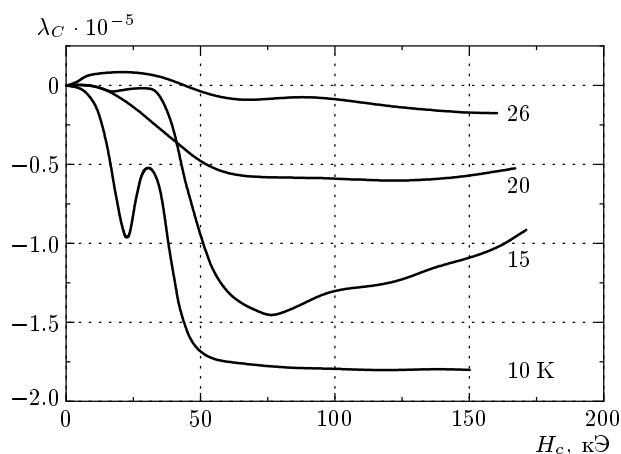


Рис. 3. Зависимости продольной магнитострикции для ErMn_2O_5 вдоль оси c от магнитного поля при различных температурах

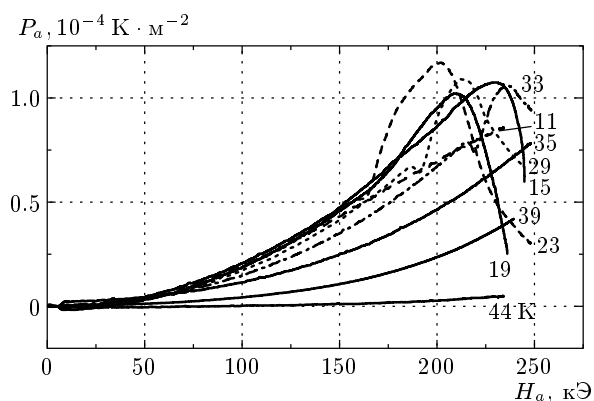


Рис. 4. Зависимости продольной электрической поляризации для ErMn_2O_5 вдоль оси a от магнитного поля при различных температурах

что в интервале температур 4.2–25 К спины Mn^{3+} , Mn^{4+} образуют амплитудно-модулированную структуру в плоскости ac , угол ориентации спинов в которой уменьшается с ростом температуры.

Прикладывание магнитного поля вдоль осей c и a меняет ориентацию спинов марганца и может приводить к аномалиям в полевой зависимости электрической поляризации. Отметим, что при $H \parallel a$ аномалии в зависимости $P_a(H_a)$ наблюдались только в интервале температур 20–33 К в сильных магнитных полях, равных примерно 200 кЭ (рис. 4). В пользу правильности принятых предположений об изменении магнитной структуры ErMn_2O_5 с полем и с температурой свидетельствует также зависимость $P_b(T)$ при фиксированном магнитном поле 160 кЭ (рис. 2б). Видно, что при низких температурах вблизи 15 К наблюдается резкое изменение электрической поляризации, связанное с перестройкой эрбиевой и марганцевой подсистем. Затем при повышении температуры поляризация возрастает вплоть до $T_C \approx 37$ К, затем уменьшается в связи с переходом в парамагнитное состояние. Как видно на рис. 2б, вблизи $T_R \approx 30$ К электрическая поляризация изменяет знак, что связано, по-видимому, со спиновой переориентацией ионов Mn из плоскости ab в плоскость ac , как это наблюдалось ранее в [2]. Сделанный нами вывод о наличии спиновой переориентации с понижением температуры в ErMn_2O_5 от плоскости ab к плоскости ac устраняет имеющиеся противоречия между работой [1] и работой [5], в которой утверждается, что модулированная структура марганцевой подсистемы в ErMn_2O_5 реализуется в различных плоскостях.

В заключение отметим, что в результате про-

веденного экспериментального и теоретического исследования удалось выявить механизмы, ответственные за возникновение различных спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходов в антиферромагнитных сегнетоэлектриках и объяснить их магнитоэлектрическую природу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16592-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Buisson, Phys. Stat. Sol. (a) **16**, 533 (1973); **17**, 191 (1973).
2. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, С. С. Кротов и др., ЖЭТФ **123**, 1090 (2003).
3. A. Ikeda and K. Kohn, Ferroelectrics **169**, 75 (1995).
4. A. Inomata and K. Kohn, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 2673 (1996).
5. P. Gardner, C. Wilkinson, J. B. Forsyth et al., J. Phys. C: Sol. St. Phys. **21**, 5653 (1988).
6. Y. Koyata and K. Kohn, Ferroelectrics **204**, 115 (1997).
7. I. Kagomiya, M. Yoshina, S. Matsumoto, et. al., Proc. 8th Int. Conf. on Ferrites, 229 (2001); I. Kagomiya, K. Kohn, and T. Uchiyama, Ferroelectrics **280**, 131 (2002).
8. S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1031 (2004).
9. E. F. Bertaut, G. Buisson, S. Quezel-Ambrunaz, and G. Quezel, Sol. St. Comm. **5**, 25 (1967).
10. Ж. К. Толедано, П. Толедано, Теория фазовых переходов Ландау, Мир, Москва (1987), с. 123.
11. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, УФН **130**, 1139 (1980).
12. I. M. Vitebsky, N. M. Lavrinenko, and V. L. Sobolev, J. Magn. Magn. Mat. **97**, 263 (1991).
13. I. Kagomiya, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, A145 (2001).
14. В. А. Санина, А. М. Сапожников, Е. И. Головенчиц и др., ФТТ **30**, 3015 (1988).
15. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Д. В. Белов и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 302 (1999).