

Изучение особенностей магнитоэлектрического поведения семейства мультиферроиков RMn_2O_5 в сильных магнитных полях (Обзор)

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119992, Россия
E-mail: kadomts@plms.phys.msu.ru

Статья поступила в редакцию 24 января 2006 г.

В сильных магнитных полях исследовано семейство мультиферроиков — орторомбических манганатов RMn_2O_5 ($R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Y}$), в которых ранее обнаружено сосуществование антиферромагнетизма и сегнетоэлектричества. В отличие от представителей семейства RMnO_3 (где $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) в исследуемых соединениях имеются две подсистемы магнитных разновалентных d -ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , прямые и косвенные взаимодействия между которыми (ферро- или антиферромагнитного типа в зависимости как от вида окружения, так и особенностей свойств редкоземельного иона) существенно усиливает роль фрустраций, обнаруженных в соединениях RMnO_3 . Вследствие специфической комбинации добавочного магнитного вырождения, реализующегося в исследуемых системах из-за конкуренции близких по величине обменных взаимодействий не только ближайших, но и следующих за ближайшими соседями, и сильной магнитоупругой связи, исследуемая система обнаруживает каскад магнитных фазовых переходов с появлением/исчезновением независимо как по оси a , так и оси c несоразмерной (модулированной) магнитной структуры. Обнаруженные в наших системах существенные магнитоэлектрические взаимодействия создают предпосылки не только для эффективного влияния магнитным полем на фазовые переходы, но и предоставляют возможность магнитного контроля за эффектами электрической поляризации.

У сильних магнітних полях досліджено сімейство мультиферроїків — орторомбічних манганатів RMn_2O_5 ($R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Y}$), у яких раніше виявлено співіснування антиферромагнетизму й сегнетоелектриці. На відміну від представників сімейства RMnO_3 (де $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) у сполуках, що досліджуються, є дві підсистеми магнітних різновалентних d -іонів Mn^{3+} і Mn^{4+} , прямі й непрямі взаємодії між якими (феро- або антиферромагнітного типу в залежності як від виду оточення, так і особливостей властивостей рідкісно земельно іона) істотно підсилює роль фрустрацій, виявлених у сполуках RMnO_3 . Внаслідок специфічної комбінації додаткового магнітного виродження, що реалізується в досліджуваних системах з-за конкуренції близьких по величині обмінних взаємодій не тільки найближчих, але й наступних за найближчими сусідів, і сильного магнітопружного зв'язку, досліджувана система виявляє каскад магнітних фазових переходів з появою/зникненням незалежно як по осі a , так і осі c несорозмірної (модульованої) магнітної структури. Виявлені в наших системах істотні магнітоелектричні взаємодії створюють передумови не тільки для ефективного впливу магнітним полем на фазові переходи, але й надають можливість магнітного контролю за ефектами електричної поляризації.

PACS: 75.80.+q

Ключевые слова: магнитоэлектрические взаимодействия, ферромагнитоэлектрики, сегнетоэлектрики, несоразмерные структуры, обменно-неколлинеарные магнетики, редкоземельные манганаты, мультиферроики.

Введение

В уже более чем 100-летней истории предсказания возможности существования, поиска, обнаружения и всестороннего исследования материалов, проявляющих взаимную обусловленность магнитных и электрических свойств, можно выделить три различных периода. Принципиальные соображения по поводу существования систем с многообещающей возможностью управления их электрическими свойствами при помощи магнитного поля (и, соответственно, магнитными свойствами при помощи электрического поля), так называемых магнитоэлектриков, впервые были высказаны П. Кюри [1]. Начало целенаправленных исследований в этой области связано с открытием термодинамического магнитоэлектрического (МЭ) эффекта Дзялошинским, который, основываясь на соображениях пространственно-временной симметрии, предсказал применительно к кристаллам существование линейного МЭ эффекта в конкретном материале двуокиси хрома Cr_2O_3 [2]. Вскоре после теоретического предсказания МЭ эффект был впервые обнаружен экспериментально [3,4]. Дальнейшие усилия по изучению как линейного, так и затем квадратичного МЭ эффекта были прежде всего направлены на обнаружение новых веществ, демонстрирующих ярко выраженную перекрестную корреляцию магнитных и электрических свойств. С другой стороны, они способствовали получению фундаментально значимой информации о тех свойствах кристаллов, которые непосредственно вытекают из их пространственно-временной симметрии. Однако количественная сторона обнаруженного интригующего явления не позволяла надеяться на его быстрое практическое использование [5].

На следующем этапе изучения явлений, обнаруживающих существование сильной магнитоэлектрической связи в веществе, главный акцент был сделан на поиске и/или создании систем с сосуществующими сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочениями [6,7]. Исследуемый при этом круг явлений, обнаруживающих сосуществование сегнетоэлектричества как с ферро-, так и антиферромагнетизмом, выходил за рамки общепринятого МЭ эффекта. Внимание исследователей было обращено на вещества, для описания поведения которых в рамках теории фазовых переходов требуется учитывать несколько сильно взаимодействующих параметров упорядочения, — они получили название магнитных сегнетоэлектриков, или сегнетомагнетиков. Обобщая предложенное в работе [8] понятие ферроика, их впоследствии стали называть мультиферроиками [9]. Среди основных групп исследуемых веществ особое внимание было обращено сначала

на материалы с перовскитоподобной структурой. Из-за присущих им структурных искажений они характеризовались в основном орторомбической симметрией. Всесторонне изучались также гексагональные редкоземельные манганиты, борацинты, фториды бария, редкоземельные молибдаты и др. Это, как правило, были вещества, в которых сегнетоэлектрический и магнитный фазовый переходы разделены достаточно большим температурным интервалом, что свидетельствовало о том, что двукратное понижение симметрии в них осуществлялось принципиально разными коллективными эффектами. В результате появляющееся при высокотемпературном структурном фазовом переходе перераспределение электрического заряда с возникновением электрической поляризации практически никак не было связано с последующим появлением магнитного упорядочения. Поэтому основной интерес с точки зрения магнитоэлектрических взаимодействий представляли системы, в которых спонтанная электрическая поляризация могла бы, например, существенным образом управляться внешним магнитным полем. Первой такой системой оказался никель-йодистый борацинт $\text{Ni}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [10], в котором поворот магнитного поля на 90° вызывал 180° -ое переключенные спонтанной электрической поляризации.

Недавние наблюдения большого магнитоэлектрического и магнетоемкостного эффектов в TbMnO_3 [11] и особенности взаимосвязи магнитных и электрических свойств указанной системы в целом позволяют предложить новый подход к взаимному управлению намагниченностью и электрической поляризацией в мультиферроиках. Редкоземельный манганит TbMnO_3 при комнатной температуре характеризуется орторомбически искаженной структурой перовскита (пространственная группа $Pbnm$). При антиферромагнитном упорядочении при температуре Нееля ($T_N \sim 41 \text{ K}$) он обнаруживает несоразмерную (1С) модуляцию кристаллической решетки, приводящую к неоднородному магнитному состоянию. В соответствии с последней работой по нейтронографическому анализу магнитной структуры TbMnO_3 [12] сегнетоэлектрическое упорядочение, происходящее при более низкой температуре в точке перехода от продольно-модулированной к поперечно-модулированной (спиралеобразной) магнитной структуре (а не в результате «lock-in» перехода, как утверждалось в работе [11]), свидетельствует о том, что обнаруженные в TbMnO_3 структурные изменения имеют магнитную природу. Одновременно в TbMnO_3 был продемонстрирован и новый подход к проблеме магнитного управления спонтанной электрической поляризацией. Ниже $T = 10 \text{ K}$ существенным при упорядочении магнитных

моментов $4f$ -ионов Tb оказывается f - d -обмен. Общая физическая картина происходящего выглядит так, как если бы внешнее магнитное поле, индуцируя метамагнитный переход спинов ионов Tb, трансформирует и спиновую структуру марганцевой подсистемы, приводя в результате магнитоэлектрического взаимодействия к 90° -му флону спонтанной электрической поляризации. Ключевыми для реализации указанного выше механизма магнитного управления электрической поляризацией были следующие основные факторы:

1) существование в системе антиферромагнитного спинового упорядочения d -ионов, которое из-за сильной магнитоупругой связи приводило к модуляции кристаллической решетки с возникновением спонтанной электрической поляризации,

2) наличие f - d -обмена, который эффективным образом усиливает воздействие внешнего магнитного поля, перестраивающего через непосредственное влияние на редкоземельную систему и спиновое состояние системы d -ионов.

Открытие колоссального магнитодиэлектрического эффекта в некоторых соединениях семейств RMnO_3 и RMn_2O_5 (в частности, при $R = \text{Tb}$, Ho или Dy) [13,14], а также последние работы по индуцированию магнитным полем процессов электрической поляризации и деполяризации в HoMn_2O_5 и ErMn_2O_5 [15], свидетельствуют о повышенном интересе исследователей к еще одному семейству мультиферроиков — редкоземельным манганатам с общей формулой RMn_2O_5 , и одновременно о новом серьезном этапе в исследовании МЭ эффекта в целом [16,17].

Несмотря на появление большого числа работ на эту тему, микроскопическая природа как возникновения спонтанной электрической поляризации, так и влияния магнитного поля на диэлектрическую восприимчивость и электрическую поляризацию в указанных выше системах до конца не установлена. Для более полного выяснения специфики указанных механизмов необходимы дополнительные исследования взаимосвязи возможных магнитных состояний и электрических свойств указанных систем. Как следует из сказанного выше, особый интерес представляет семейство редкоземельных манганатов RMn_2O_5 . Про сегнетоэлектричество последних уже давно высказывались предположения, что оно имеет магнитное происхождение [18–20]. На примере соединений DyMn_2O_5 и TbMn_2O_5 совсем недавно получены непосредственные подтверждения [21,22] магнитной природы отмеченных в них особенностей поведения диэлектрической восприимчивости и электрической поляризации. Наше дальнейшее рассмотрение посвящено изучению в сильных магнит-

ных полях в широком температурном интервале взаимосвязи различных магнитных состояний и особенностей электрических свойств систем RMn_2O_5 , где $R = \text{Eu}$, Y , Gd , Er .

Как известно, соединения RMn_2O_5 (где R — редкоземельный ион, Y или Bi) кристаллизуются с образованием орторомбической структуры, описываемой пространственной группой симметрии $Pbam$, (D_{2h}^9 , № 55, $Z = 4$) [23]. Пространственная структура образующих систему RMn_2O_5 химических элементов представляет собой расположенные вдоль оси c лентообразные цепочки октаэдрических комплексов Mn^{4+}O_6 , имеющих общие ребра. Связь между ближайшими цепочками октаэдров обеспечивают ионные комплексы Mn^{3+}O_5 , расположенные между ними парами с общей вершиной, но образующие в целом в плоскости ab крестообразный мотив. При этом ионы Mn^{3+} расположены в центре основания искаженных квадратных пирамид (см. рис. 1 в [15]). Вполне резонно в силу указанных выше химических, структурных и вытекающих отсюда кристаллофизических особенностей исследуемых систем ожидать от них модулированного спинового упорядочения и нетривиального проявления магнитоэлектрических свойств. Как полагают, в частности, авторы работы [24], сегнетоэлектрические свойства редкоземельных манганатов RMn_2O_5 связаны, прежде всего, с наличием и динамикой подсистемы ионов Mn^{3+} . На особенности магнитоэлектрического поведения подсистемы ионов Mn^{3+} , которые при понижении температуры распались из-за неэквивалентных смещений на две подсистемы, указано в работе [25].

Возможная определяющая роль ионов Mn^{3+} при сегнетоэлектрическом упорядочении систем RMn_2O_5 отмечена и в совсем недавно появившейся работе [26]. В этой работе проведено детальное изучение решеточных эффектов и предложен анализ влияния размеров редкоземельных R -ионов на величины и вид имеющихся в системе обменных взаимодействий. Обуславливающие появление с понижением температуры магнитного упорядочения прямые и косвенные обменные взаимодействия ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (конкурирующие между собой из-за их попеременно антиферро- и ферромагнитного типа как внутри первой координационной сферы, так и по мере продвижения от первой координационной сферы к следующей и т.д.), с необходимостью приводят к сильному магнитному вырождению в системе. Появляющееся в ней при температуре $T = T_N \sim 45$ К антиферромагнитное упорядочение из-за конкуренции близких по величине, но различающихся по знаку энергий обмена ближайших соседей (как следует из анализа работ [21] и [26], их по меньшей мере пять),

является примером геометрически фрустрированного магнитного состояния [27]. Волновой вектор \mathbf{k} возникающей антиферромагнитной структуры равен $\mathbf{k} = \{1/2 + \Delta k_x, 0, 1/4 + \Delta k_z\}$ и отвечает появлению несоизмерного вдоль двух независимых направлений x и z АФМ (2D-ICM) упорядочения. Величина Δk_z в зависимости от редкоземельного R-иона (и, соответственно, его ионного радиуса) принимает значения $\Delta k_z = 0,01-0,25$ [24,28]. Довольно узкий температурный интервал (в единицы градусов) отделяет температуру Нееля системы T_N от магнитного фазового перехода при температуре T_1 в состояние 1D-ICM, в котором несоизмерность магнитной структуры вдоль оси z пропадает (Δk_z обращается в нуль), что с необходимостью сопровождается особенностями в поведении диэлектрической восприимчивости системы и появлением слабого по величине (на два-три порядка величины меньше, чем в традиционных сегнетоэлектриках типа титаната бария) вектора электрической поляризации вдоль оси b . Возникающая магнитная структура при дальнейшем понижении температуры в точке T_2 путем фазового перехода типа «lock-in» трансформируется к соразмерной структуре (фазе CM), характеризуемой вектором $\mathbf{k} = \{1/2, 0, 1/4\}$, что также сопровождается сегнетоэлектрическим переходом.

Результаты [29,30] свидетельствуют о том, что для некоторых соединений RMn_2O_5 по мере понижения температуры в точке T_3 может происходить еще один довольно неожиданный фазовый переход (возвратного типа) в низкотемпературное состояние с длинно-модулированной магнитной структурой, предположительно характеризуемой вектором $\mathbf{k} = \{23/48, 0, 7/24\}$. В системе RMn_2O_5 при условии, что ион R^{3+} характеризуется отличным от нуля магнитным моментом, в области температур $T \sim 10$ К может происходить еще один фазовый переход, характеризующийся ростом величины магнитного момента редкоземельного иона R^{3+} и магнитным упорядочением редкоземельной подсистемы в целом. Из-за существенной роли магнитоэлектрической энергии он также приводит к особенностям в поведении как диэлектрической восприимчивости системы, так и МЭ эффекта [18].

Отмеченная выше для систем RMn_2O_5 последовательность высоко- и низкотемпературных фазовых превращений сопровождается ярко выраженными особенностями ее сегнетоэлектрического и магнитного поведения (диэлектрической и магнитной восприимчивости и электрической поляризации) и МЭ эффекта. Сказанное свидетельствует о том, что изучаемое нами семейство RMn_2O_5 обнаруживает типичные черты мультиферроика. Характерное для мультиферроиков, в частности в нашем

случае, сосуществование сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения реализуется при ведущей роли магнитной подсистемы. При этом из-за специфического для систем RMn_2O_5 сочетания магнитной фрустрации и магнитоупругой связи последняя индуцирует зависящую от температуры модуляцию электрической поляризации с не равной нулю составляющей вдоль оси b . Принятая в настоящее время микроскопическая картина появления и последующего нетривиального поведения спонтанной электрической поляризации состоит в следующем.

Способствующие снятию магнитного вырождения смещения системы ионов Mn^{3+} в плоскости xy (магнитный аналог эффекта Яна – Теллера) в силу неэквивалентности разбивают ее на две подсистемы [31,32]. При этом оказывается, что их смещения вдоль оси x противоположны по направлению и равны по величине. Независимые же смещения вдоль оси y не компенсируют друг друга и приводят в результате к появлению отличной от нуля электрической поляризации в этом направлении. Таким образом, по мере установления магнитного порядка в системе появляется «слабонескомпенсированное» антисегнетоэлектрическое упорядочение — несобственное сегнетоэлектричество [33]. Речь, очевидно, идет о сегнетоэлектричестве, индуцируемом магнитным упорядочением.

Из сказанного выше следует, что в настоящее время всесторонне изучается обнаруженная тесная корреляция магнитных и электрических свойств систем мультиферроиков RMn_2O_5 . При этом установление истинной природы как возникновения спонтанной электрической поляризации, так и влияния магнитного поля на диэлектрическую восприимчивость и электрическую поляризацию в редкоземельных манганатах RMn_2O_5 нельзя считать завершенным. Существенную информацию, касающуюся особенностей магнитного упорядочения указанных систем в широком температурном интервале от температуры Нееля $T < 45$ К до самых низких температур, может предоставить комплексное изучение указанных систем в сильных магнитных полях. С целью уточнения характера магнитного и электрического упорядочения, а также для выяснения в целом механизмов наблюдаемых в RMn_2O_5 фазовых переходов нами проведено сопоставление магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов RMn_2O_5 для случаев $\text{R} = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Gd}$ и Er в сильных импульсных магнитных полях до 250 кЭ в интервале температур 5–50 К.

EuMn_2O_5

Целесообразно начать рассмотрение свойств семейства редкоземельных манганатов с системы

EuMn_2O_5 , которая имеет только две подрешетки магнитных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , так как основное состояние ионов Eu^{3+} (7F_0) является немагнитным. В работах [19,34–36] было показано, что в температурной зависимости магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости наблюдаются аномалии как при температуре антиферромагнитного упорядочения спинов марганца $T_N = 40$ К, так и при температуре электрического упорядочения $T_c = 22$ К, что указывает на строгую корреляцию магнитных и электрических свойств в этих соединениях. В работе [35] наблюдалась смена знака магнитоэлектрического эффекта при изменении направления электрического поля, в котором кристалл охлаждался от температур, превышающих T_N . Это является прямым доказательством того, что EuMn_2O_5 ниже T_N теряет центр симметрии и представляет собой сегнетомагнетик. Согласно нейтронографии [25,37], магнитная структура EuMn_2O_5 при $T < T_N$ является несоизмеримой с вектором распространения $\mathbf{k} = \{0,5;0;0,3\}$. Структурный сегнетоэлектрический переход при этой температуре сопровождается полярным смещением ионов Mn^{3+} преимущественно вдоль оси a .

Вблизи $T_{\text{lock}} = 30$ К наблюдался «lock-in» фазовый переход к соизмеримой магнитной структуре с вектором распространения $\mathbf{k} = \{1/2;0;1/3\}$, которая сохраняется вплоть до $T = 6$ К [25]. Второй структурный фазовый переход с полярным сдвигом ионов Mn^{4+} вдоль оси c происходит при $T = 22$ К, ниже которой, согласно [25], магнитные моменты лежат, в основном, в ac -плоскости с небольшим выходом из нее. Наблюдаемые структурные переходы должны, очевидно, сопровождаться изменением магнитной анизотропии за счет перестройки кристаллической структуры.

Для определения магнитной анизотропии проводились измерения кривых вращающих моментов кристаллов EuMn_2O_5 на чувствительных торсионных весах с автокомпенсацией в статических магнитных полях до 12 кЭ. Как видно на рис. 1, зависимость вращающего момента в ac -плоскости от угла между осью a и направлением магнитного поля описывается соотношением, характерным для антиферромагнетика:

$$L_{010} = -\frac{\chi_a - \chi_c}{2} H^2 \sin 2\varphi,$$

где χ_a и χ_c — магнитные восприимчивости вдоль осей a и c соответственно, φ — угол между направлением магнитного поля и осью a кристалла. На рис. 1 видно, что вращающий момент, а следовательно, и разность магнитных восприимчивостей меняет знак вблизи 30 К, что, очевидно, связано с

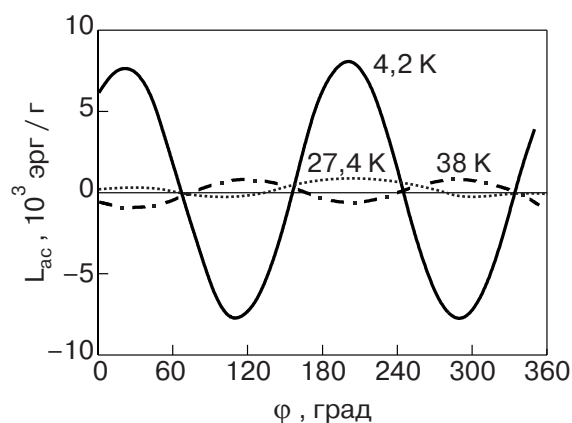


Рис. 1. Кривые вращающих моментов в ac -плоскости монокристалла EuMn_2O_5 (φ — угол между направлением поля и осью a кристалла) при различных температурах.

переориентацией спинов в ac -плоскости при переходе от несоизмеримой к соизмеримой структуре. Для монокристаллов EuMn_2O_5 проводились также измерения электрической поляризации и магнитострикции в магнитных полях до 250 кЭ [38]. Как видно на рис. 2, в зависимости $P_b(H_c)$ при низких температурах $T < 31$ К в изотермах электрической поляризации с ростом поля ($H > 100$ кЭ) наблюдались различные аномалии, связанные, по-видимому, с изменением магнитной структуры под влиянием поля. При температуре 5 К в полях до 100 кЭ

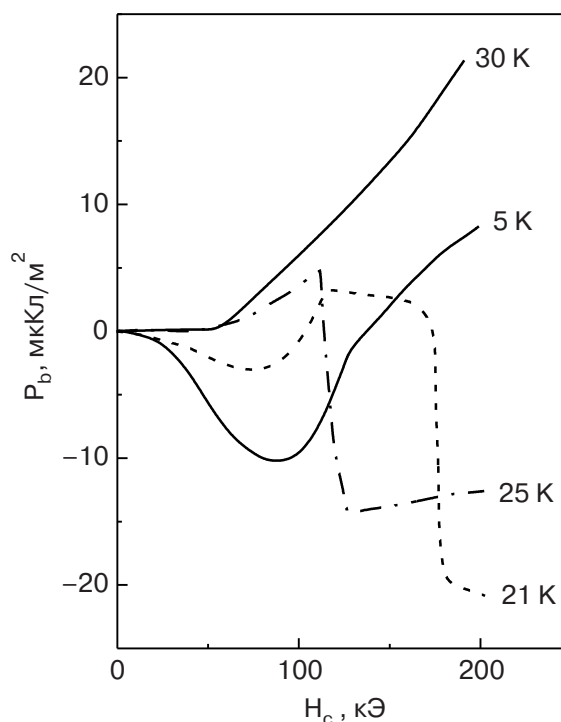


Рис. 2. Зависимость электрической поляризации P_b от магнитного поля H_c для монокристалла EuMn_2O_5 при различных температурах.

поляризация была отрицательна и с ростом поля проходила через минимум, затем возрастала и в полях 200 кЭ становилась положительной. При 21 К (рис. 2) в полях до 100 кЭ наблюдалось аналогичное поведение поляризации, однако в поле $H_{cr} \sim 170$ кЭ при этой температуре происходила резкая смена знака электрической поляризации. Аномалия с изменением знака поляризации возникала также при 25 К, но уже при $H_{cr} \sim 120$ кЭ. Аналогичный характер аномалий наблюдался в зависимости магнитострикции от магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, что указывает на хорошую корреляцию магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств. Возможно, при этих температурах сильное магнитное поле смещает температуру спиновой переориентации, которая в отсутствие поля, как это следует из рассмотрения кривых вращающих моментов, возникала вблизи 30 К. С повышением температуры до 30 К электрическая поляризация зависела от поля квадратично, а выше 40 К обращалась в нуль в связи с переходом в парамагнитное состояние.

При ориентации поля вдоль оси a кристалла зависимости продольной электрической поляризации $P_a(H_a)$ (рис. 3) и магнитострикции $\lambda_a(H_a)$ (рис. 4) отличались от наблюдаемых для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. При температурах 5 и 11 К поляризация была отрицательной и монотонно изменялась с полем, обнаруживая незначительные аномалии (рис. 3). При температурах $T \sim 20$ К поляризация становилась положительной и обнаруживала при 20 К резкий пик поляризации в поле ~ 150 кЭ с последующим спадом и сменой зна-

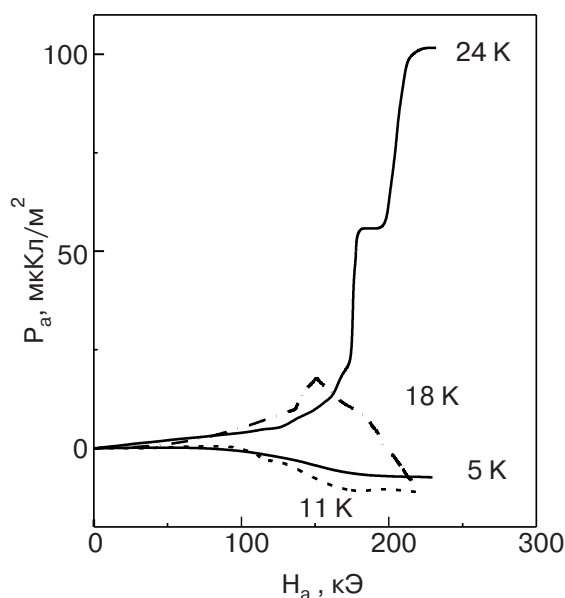


Рис. 3. Зависимость продольной электрической поляризации вдоль оси a от магнитного поля для монокристалла EuMn_2O_5 при различных температурах.

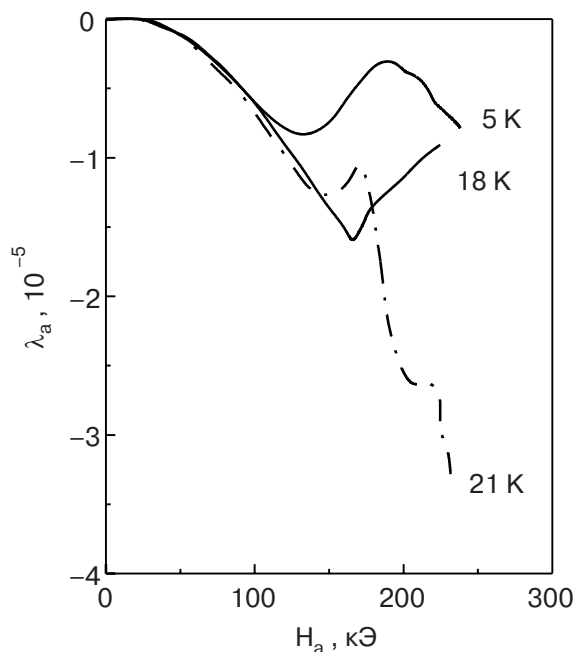


Рис. 4. Изотермы зависимости продольной магнитострикции λ_a от магнитного поля для монокристалла EuMn_2O_5 .

ка поляризации по мере возрастания магнитного поля. При температуре вблизи 25 К в интервале полей 175–220 кЭ просматривалась резкая аномалия с сильным возрастанием положительной электрической поляризации, связанная, очевидно, с двухступенчатым фазовым переходом. Зависимость от поля продольной магнитострикции в основном коррелировала с ходом поляризации $P_a(H_a)$, обнаруживая близкие аномалии при температурах фазовых переходов.

Наличие аномалий электрической поляризации при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ вблизи 20 К, возможно, связано с тем, что, согласно [38], при этой температуре происходит структурный фазовый переход с небольшим выходом спинов из ac -плоскости, который может быть смещен внешним магнитным полем.

Наличие двухступенчатого фазового перехода вблизи 25 К (рис. 3) может быть связано с существованием в данной структуре, как это отмечалось в работах [19,34,37], почти эквивалентных состояний с близкими обменными связями между ионами марганца. С повышением поля и температуры возможны переходы между этими состояниями, что, очевидно, должно сопровождаться аномалиями электрической поляризации. Однако для однозначной интерпретации полученных результатов необходимо располагать дополнительной информацией о трансформации сложной магнитной структуры под воздействием магнитного поля.

YMn_2O_5

Известно [28,29,39,40], что в YMn_2O_5 при $T_N \sim 45$ К возникает антиферромагнитное упорядочение марганцевой подсистемы в ab -плоскости, при этом двумерная магнитная структура (2D-ICM) несоизмерима. При $T_{C1} \sim 39$ К возникает сегнетоэлектрический «lock-in» фазовый переход к соизмеримой магнитной структуре (СМ) с $\mathbf{k} = \{1/2, 0, 1/4\}$. В [29] установлено, что при $T_{C2} \sim 19$ К возникает обратный переход в несоизмеримую длиннопериодическую структуру (LCM) с $\mathbf{k} = \{23/48, 0, 7/24\}$, при этом возникает спонтанная электрическая поляризация вдоль оси b . Фазовые переходы при T_{C1} и T_{C2} сопровождались резкими аномалиями диэлектрической проницаемости [28].

Исследовались магнитные, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства монокристаллов YMn_2O_5 в интервале температур 5–50 К в сильных импульсных магнитных полях до 250 кЭ [20]. Монокристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [34]. Магнитные свойства кристаллов в статических магнитных полях до 12 кЭ исследовались на торсионных магнитных весах с автокомпенсацией. Кривые вращения моментов для кристалла YMn_2O_5 в ac -плоскости описывались 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 a -осью кристалла.

Как видно на рис. 5, на зависимости $L_{ac}(\varphi)$ наблюдаются характерные «срывы», свидетельствующие о наличии слабоферромагнитного момента вдоль оси a кристалла YMn_2O_5 . На рис. 6 приведена температурная зависимость слабоферромагнит-

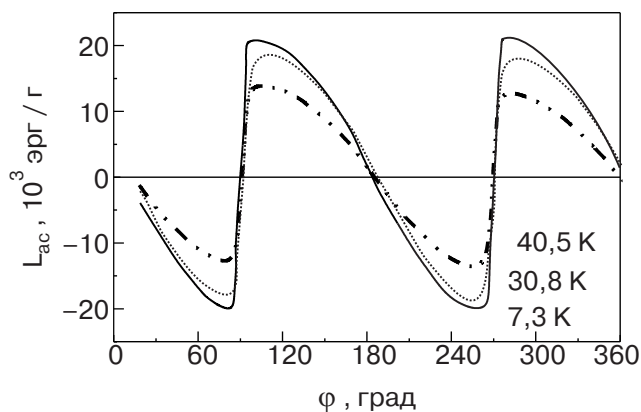


Рис. 5. Зависимость вращающего момента от угла в ac -плоскости монокристалла YMn_2O_5 .

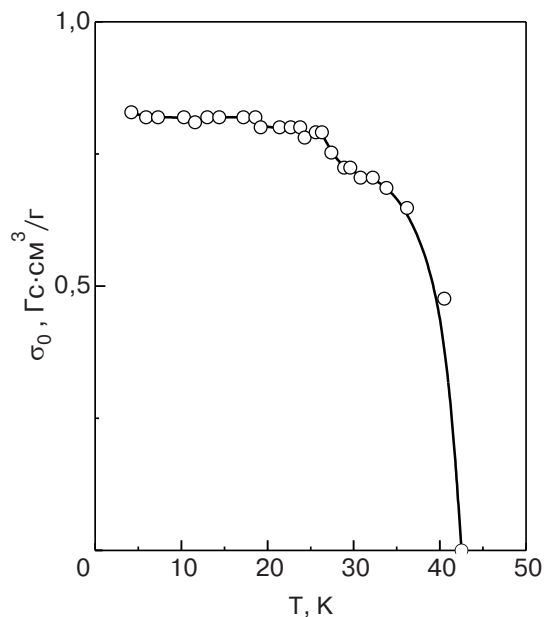


Рис. 6. Температурная зависимость спонтанной намагниченности монокристалла YMn_2O_5 .

ного момента, полученного из кривых вращения, который возникает ниже $T_N = 43$ К и вблизи температуры $T_c = 25$ К немного возрастает. Величина удельного слабоферромагнитного момента достигала при низких температурах значения $\sigma_0 = 0,8$ Гс·см³/г, что существенно выше значения, наблюдаемого в [39].

Нами также были измерены кривые намагничивания вдоль a -, b -, c -осей кристалла в интервале температур 5–50 К в магнитных полях до 250 кЭ, которые показали наличие сильной анизотропии (рис. 7). Максимальная намагниченность наблюдалась вдоль оси a кристалла, где с ростом поля она вначале (до 50 кЭ) резко возрастала до 22 Гс·см³/г, а затем увеличивалась более плавно. При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ возрастание намагниченности с полем может происходить, по-видимому, за счет различных процессов. Прежде всего с ростом поля может наблюдаться увеличение угла скоса антиферромагнитных подрешеток марганца. Кроме того, учитывая сложность магнитной структуры RMn_2O_5 [41], можно 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, в ходе кривой намагничивания в достаточно сильном магнитном поле ~ 170 кЭ наблюдался излом, который, по-видимому, обусловлен переориентацией слабоферромагнитного момента от оси a к оси b кристалла. При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ намагниченность практически линейно зависела от поля, не обнаруживая

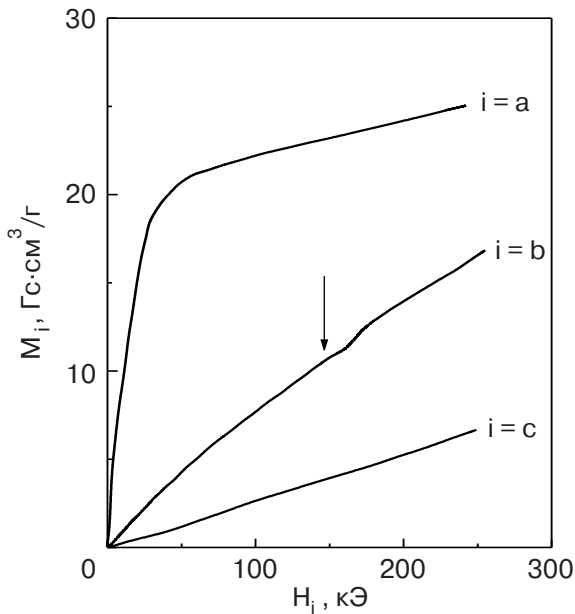


Рис. 7. Кривые намагниченности монокристалла YMn_2O_5 вдоль a -, b - и c -осей кристалла при температуре 10 К.

аномалий. При ориентации магнитного поля вдоль различных кристаллографических направлений индуцировалась электрическая поляризация, причем максимальное значение поляризации возникало вдоль оси b , вдоль которой наблюдается спонтанная электрическая поляризация.

При ориентации поля вдоль a -оси кристалла магнитоэлектрическая восприимчивость YMn_2O_5 (рис. 8) вдоль a - и b -осей изменяла знак при температуре ~ 20 К, аналогично наблюдаемому для EuMn_2O_5 при спонтанном переходе от несоизмерной к соизмерной структуре [25]. Как видно на рис. 8, при температуре 20 К зависимость электрической поляризации от магнитного поля имеет качественно другой характер, чем при других температурах. В частности, в поле ~ 200 кЭ наблюдаются резкие скачки электрической поляризации вдоль осей b и a , 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 при 20 К. Появлению скачка электрической поляризации могло способствовать индуцирование полем перехода от несоизмерной к соизмерной фазе.

При измерении магнитоэлектричества $\lambda_a(H_a)$ было обнаружено возрастание магнитоэлектричества с последующим сильным уменьшением ($\Delta\lambda = -2 \cdot 10^{-5}$) в

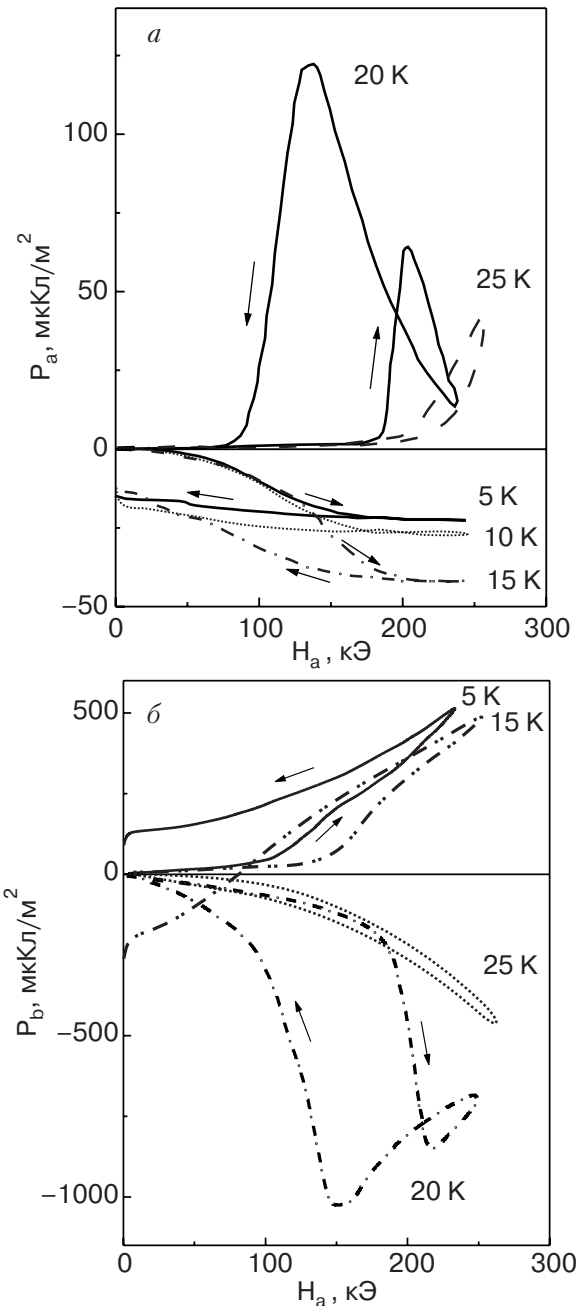


Рис. 8. Полевые зависимости электрической поляризации: $P_a(H_a)$ (а) и $P_b(H_a)$ (б) для монокристалла YMn_2O_5 при различных температурах.

интервале полей $150 \text{ кЭ} < H < 200 \text{ кЭ}$, где наблюдались аномалии электрической поляризации $P_a(H_a)$ и $P_b(H_a)$ (рис. 8). Это указывает на то, что имеется корреляция между магнитоэлектрическими и магнитоупругими свойствами.

При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ продольная электрическая поляризация $P_b(H_b)$ в температурном интервале $20 \text{ К} < T < 40 \text{ К}$ имела сравнительно небольшую величину и квадратично зависела от поля вплоть до 250 кЭ (рис. 9,а). Однако при $T < 20 \text{ К}$ характер ее зависимости качественно изменялся. При этих температу-

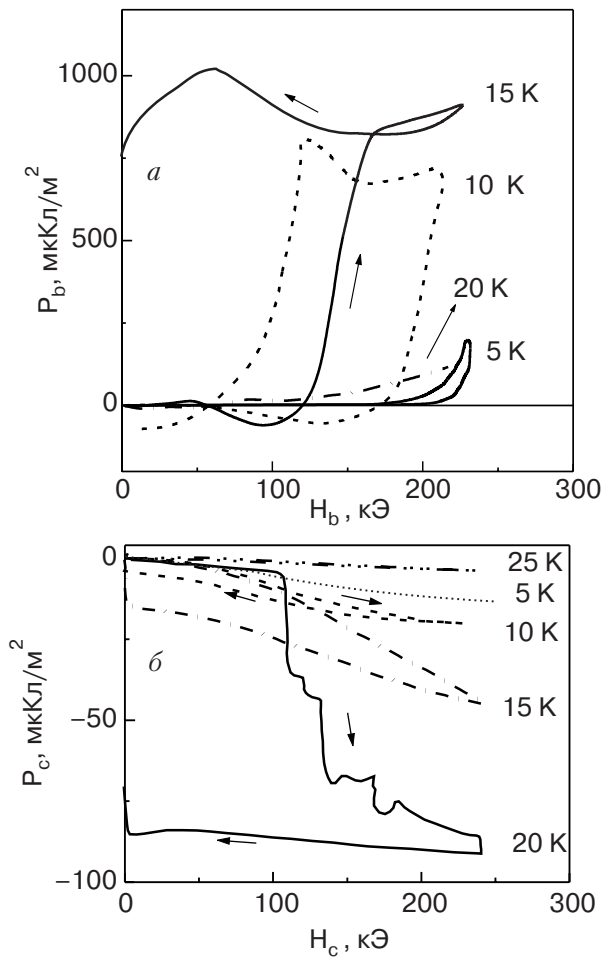


Рис. 9. Изотермы полевой зависимости электрической поляризации: $P_b(H_b)$ вдоль оси b (а) и $P_c(H_c)$ вдоль оси c (б) монокристалла YMn_2O_5 .

рах электрическая поляризация в полях $H \approx H_{\text{cr}}$ скачком возрастала (рис. 9,а). Пороговые поля (H_{cr}) с ростом температуры уменьшались от 200 кЭ при 5 К до 150 кЭ при 15 К. Такой характер зависимости электрической поляризации от поля при низких температурах, очевидно, связан с появлением спонтанной электрической поляризации, которая, как упоминалось выше, возникает при $T \leq T_{C2} = 20$ К.

Отличие поведения электрической поляризации от поля при высоких ($T > 20$ К) и низких ($T < 20$ К) температурах дает основание предположить, что магнитные структуры YMn_2O_5 при указанных температурах отличаются. Согласно нейтронографии [41] и термодинамическому рассмотрению, проведенному в [20], магнитная структура RMn_2O_5 допускает три типа магнитных фаз и с изменением температуры возможны фазовые переходы типа спиновой переориентации между различными фазами. В YMn_2O_5 ниже T_N магнитная структура в

ab -плоскости является модулированной и, согласно теории (см. ниже), в обменном приближении ее можно характеризовать двумерным параметром порядка, построенным на двух векторах антиферромагнетизма \mathbf{G} и \mathbf{A} , причем $|\mathbf{G}| = |\mathbf{A}|$ и $(\mathbf{GA}) = 0$. Эта структура соответствует типу I в [41]. Поскольку в этой фазе магнитная восприимчивость χ будет изотропной ($\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$), то индуцированные магнитным полем фазовые переходы реализоваться не могут, о чем свидетельствуют экспериментальные данные при температурах выше 20 К. При понижении температуры ниже 20 К возникает, по-видимому, спин-переориентационный переход в фазу II, 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 $(\mathbf{FG}) = 0$). Это и создает предпосылки для индуцирования магнитным полем $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ спин-переориентационных переходов, сопровождаемых скачками электрической поляризации [42].

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

Продольная электрическая поляризация при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ в магнитных полях $H < 100$ кЭ монотонно зависела от поля (рис. 9,б). Однако в сильных магнитных полях при $H > 100$ кЭ при 20 К наблюдался резкий многоступенчатый скачок электрической поляризации, сопровождаемый сильным гистерезисом по полю и эффектом последействия (рис. 9,б). Возможно, скачок электрической поляризации вдоль оси c в сильном магнитном поле обусловлен изменением неоднородного межплоскостного обмена при перестройке магнитной структуры при фазовом переходе от несоизмерной к соизмерной фазе.

GdMn_2O_5

В GdMn_2O_5 упорядоченную антиферромагнитную структуру, в отличие от EuMn_2O_5 и YMn_2O_5 , образуют не только спины ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , но и редкоземельные ионы Gd^{3+} ($4f^7$), имеющие максимальный магнитный момент $7\mu_B$. На основе измерения магнитных, диэлектрических и магнитоэлектрических свойств в [40,43,44] был сделан вывод, что в GdMn_2O_5 существуют три типа фазовых переходов. Вблизи $T_{N1} = (39 \pm 1)$ К происходит упорядочение марганцевой подсистемы. При этой температуре наблюдается аномалия диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости, а также возникновение магнитоэлектрического эффекта. Аномалия диэлектрической проницаемости и возрастание маг-

нитеоэлектрического эффекта наблюдались также вблизи $T_c \sim 26$ К, где происходит структурный фазовый переход, сопровождаемый возникновением спонтанной поляризации вдоль оси b . Следует отметить, что знак магнитоэлектрического сигнала изменяется при изменении направления электрического поля, в котором охлаждался кристалл при прохождении через T_{N1} , что указывает на понижение инверсионной симметрии. Сильное возрастание магнитоэлектрического эффекта наблюдалось при изменении температуры вблизи 15 К, что связывалось в [43,44] с упорядочением спинов Gd^{3+} . При 4,2 К в $GdMn_2O_5$ в работе [43] при $H_{cr} = 60$ кЭ наблюдалось резкое возрастание магнитоэлектрического эффекта вдоль оси b кристалла при ориентации магнитного поля вдоль оси a , что объяснялось, предположительно, спин-флоп переходом ионов Gd^{3+} . Поскольку для кристаллов $GdMn_2O_5$ отсутствуют нейтронографические измерения, вопрос о его магнитной структуре остается открытым.

Представляло интерес провести комплексное исследование магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств $GdMn_2O_5$ в сильных магнитных полях с целью получения косвенной дополнительной информации о характере магнитного упорядочения спинов редкой земли и марганца. Естественно ожидать, что упорядочение спинов Gd^{3+} вследствие $f-d$ -обмена внесет изменения в ориентацию спинов марганцевых подрешеток и может привести к возникновению новых магнитных фазовых переходов, в том числе индуцированных сильным магнитным полем. Для удобства при обсуждении полученных экспериментальных результатов дальнейшее рассмотрение приведено для трех ориентации магнитного поля: $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$.

Случай $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$

При наложении магнитного поля вдоль оси a кристалла $GdMn_2O_5$ при пороговом поле H_{cr} (~ 60 кЭ) в области низких температур ($T \sim 10$ К) наблюдалось резкое возрастание намагниченности и магнитострикции (рис. 10), которое ассоциируется, в согласии с [43], со спин-флоп переходом упорядоченных спинов ионов Gd^{3+} . В зависимости электрической поляризации от магнитного поля $P_b(H_a)$ в поле спин-флоп перехода наблюдался четко выраженный максимум (рис. 11). С повышением температуры при $T > 15$ К в зависимости электрической поляризации $P_b(H_a)$ возникают новые переходы по полю, сопровождаемые значительными скачками электрической поляризации, связанные, по-видимому, с перестройкой магнитной структуры марганцевой подсистемы, характер которых изменяется с ростом температуры. Как видно на рис. 11, при

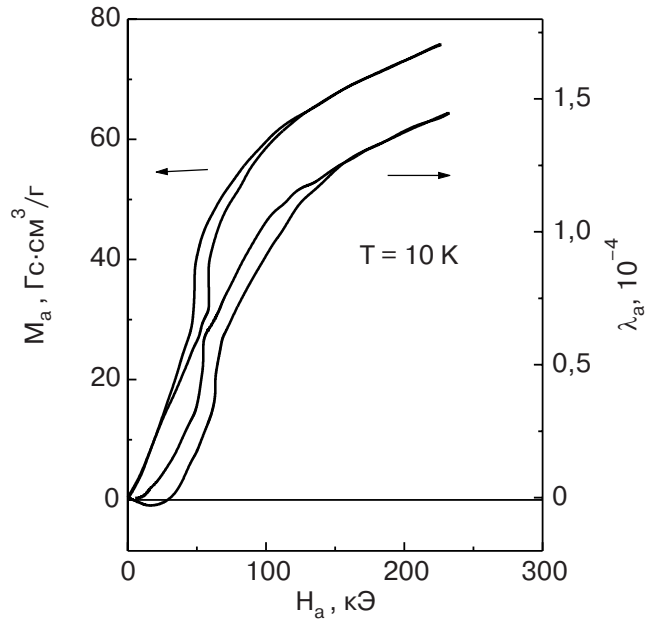


Рис. 10. Зависимости от магнитного поля намагниченности M_a и магнитострикции λ_a вдоль оси a кристалла $GdMn_2O_5$.

$T = 30$ К электрическая поляризация $P_b(H_a)$ равна нулю вплоть до полей ~ 150 кЭ, затем скачком возрастает. Это, возможно, связано с тем, что магнитное поле $H_a \sim 150$ кЭ индуцирует сегнетоэлектрический переход (аналогично тому, как это наблюдалось для YMn_2O_5 [20]), сопровождаемый возникновением спонтанной электрической поляризации вдоль оси b кристалла при температуре 30 К, тогда как в отсутствие поля спонтанный переход происходит при $T_c \sim 26$ К. Иными словами, магнит-

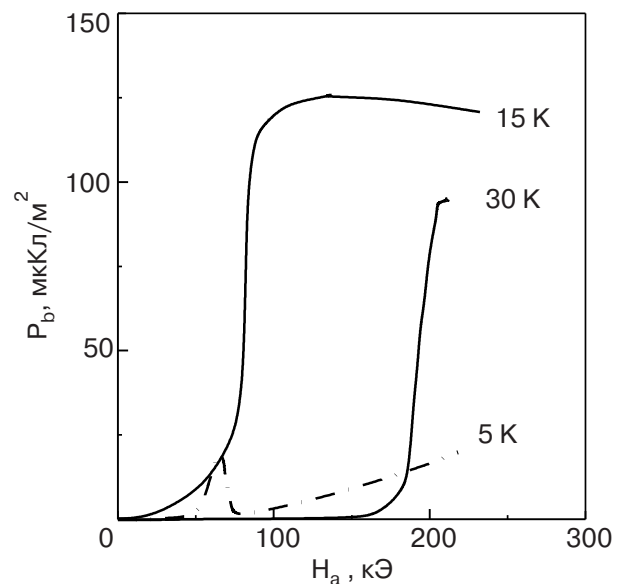


Рис. 11. Зависимости электрической поляризации вдоль оси b монокристалла $GdMn_2O_5$ от магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ при различных температурах.

ное поле ~ 150 кЭ смещает сегнетоэлектрический переход на 4 К. Отметим, что вдоль оси a скачок электрической поляризации в сильном магнитном поле не наблюдался, так как спонтанная электрическая поляризация возникает только вдоль оси b кристалла.

Случай $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$

При ориентации магнитного поля вдоль оси b кристалла GdMn_2O_5 в области низких температур $T < T_{N2}$, где упорядочиваются спины ионов Gd^{3+} , в полевой зависимости электрической поляризации не наблюдалось аномалий, что свидетельствует об отсутствии индуцированных магнитным полем фазовых переходов. При более высоких температурах $T > 15$ К в сильных магнитных полях ~ 100 – 150 кЭ в зависимости продольной электрической поляризации $P_b(H_b)$ возникали скачки поляризации, связанные, по-видимому, с марганцевой подсистемой (рис. 12). Сходное поведение поляризации наблюдалось также при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в зависимостях $P_a(H_b)$ и $P_c(H_b)$, при этом величины скачков поляризации были существенно меньше, особенно вдоль оси c кристалла, что, очевидно, связано с тем, что в этом соединении спонтанная электрическая поляризация лежит вдоль оси b . Выше 40 К при переходе кристалла в парамагнитное состояние величина поляризации резко уменьшается и не обнаруживает аномалий в сильных магнитных полях. Из сопоставления

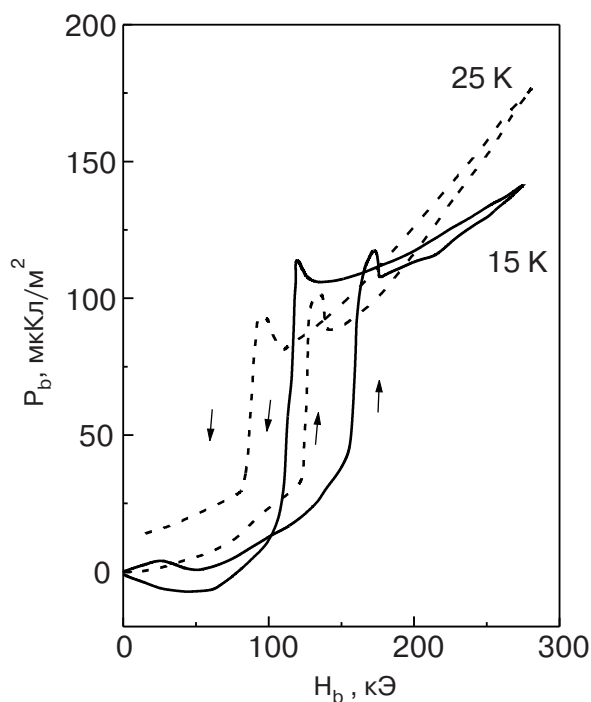


Рис. 12. Зависимости электрической поляризации вдоль оси b кристалла GdMn_2O_5 от магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ при различных температурах.

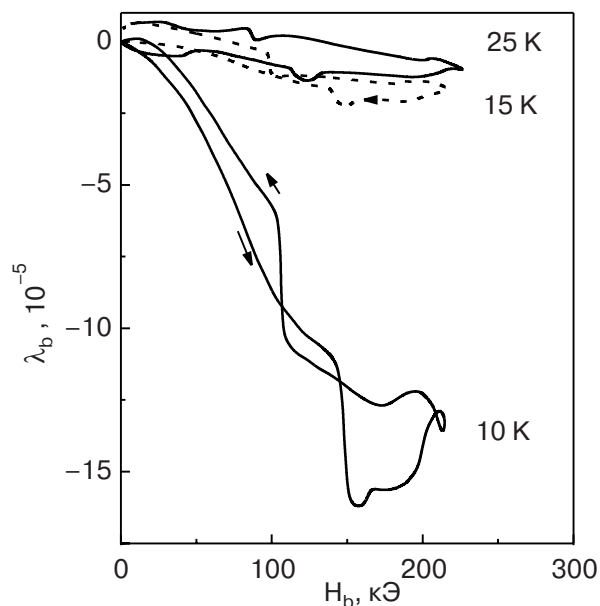


Рис. 13. Полевые зависимости продольной магнитострикции $\lambda_b(H_b)$ монокристалла GdMn_2O_5 при различных температурах.

поведения полевой зависимости электрической поляризации при различных температурах можно заключить, что при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ сильное магнитное поле вызывает перестройку, в основном, спинов марганцевой подсистемы, которые, очевидно, имеют компоненту вдоль оси b . Аналогичные аномалии в сильных магнитных полях наблюдались также при измерении продольной магнитострикции $\lambda_b(H_b)$ в интервале температур $T_{N1} < T < T_{N2}$. В величину скачков магнитострикции при пороговом поле H_{cr} , совпадающем с полученным из измерений поляризации, вносила не только марганцевая подсистема, но и гадолиниевая, и величина скачков магнитострикции увеличилась при упорядочении гадолиния (рис. 13). Таким образом, перестройка в поле магнитной структуры марганцевой подсистемы, по-видимому, скоррелирована с упорядочивающейся при понижении температуры гадолиниевой подсистемой в меру $f-d$ -обмена.

Случай $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$

При ориентации магнитного поля вдоль оси c кристалла в сильном магнитном поле наблюдались скачки электрической поляризации вдоль a -, b -, c -осей кристалла GdMn_2O_5 , что указывает, по-видимому, на возникновение индуцированных магнитным полем фазовых переходов. Как видно на рис. 14, величина порогового поля уменьшается с ростом температуры, составляя от $H_{cr} \sim 140$ кЭ при температуре 15 К до $H_{cr} \sim 80$ кЭ при 30 К. Выше T_{N1} в зависимости электрической поляризации от

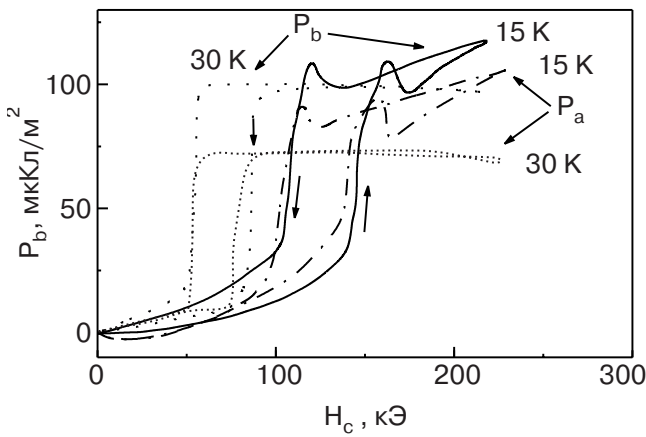


Рис. 14. Зависимости электрической поляризации вдоль a - и b -осей кристалла GdMn_2O_5 от магнитного поля $\mathbf{H} \parallel c$ при различных температурах.

поля аномалий не наблюдалось в связи с переходом кристалла в парамагнитное состояние. Магнитоэлектрические аномалии коррелировали с магнитоупругими аномалиями, полученными при измерении продольной магнитострикции вдоль оси c кристалла GdMn_2O_5 (рис. 15). Как видно на рис. 15, на полевой зависимости магнитострикции наблюдались резкие скачки при пороговых полях, совпадающих с полученными при тех же температурах из измерения электрической поляризации

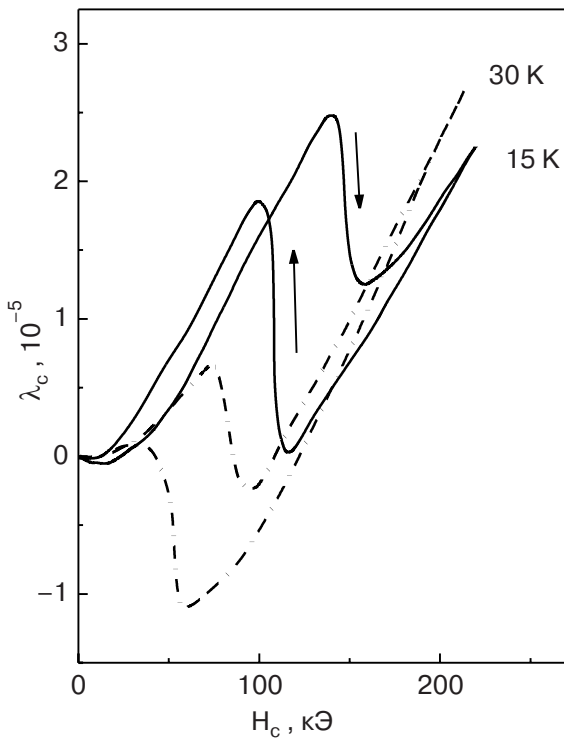


Рис. 15. Зависимости продольной магнитострикции $\lambda_c(H_c)$ для монокристалла GdMn_2O_5 при различных температурах.

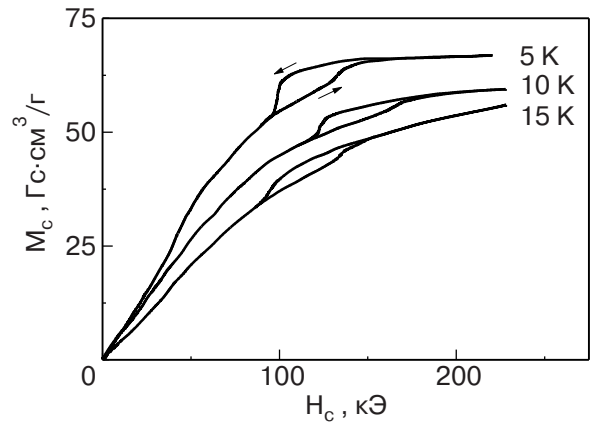


Рис. 16. Кривые намагничивания вдоль оси c кристалла GdMn_2O_5 в области низких температур.

(рис. 14). Индуцированные магнитным полем фазовые переходы сопровождались сильным гистерезисом, что указывает на то, что они осуществляются путем фазового перехода I рода. На кривых намагничивания, снятых вдоль оси c в области низких температур ($T < T_{N2}$), наблюдались аномалии, указывающие на перестройку в поле антиферромагнитного упорядочения гадолиниевой подсистемы (рис. 16). Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что спины, по крайней мере ионов гадолиния, при $T < T_{N2}$ имеют составляющие не только в плоскости ab , но и вдоль оси c , и в меру f - d -обмена в общем случае спиновая переориентация марганцевой подсистемы осуществляется с выходом спинов из плоскости ab . Об этом свидетельствуют также указанные выше аномалии магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств GdMn_2O_5 при ориентации магнитного поля вдоль a -, b -, c -осей кристалла.

Обсуждаемое в работе [45] появление в отсутствие внешнего магнитного поля однородного ферромагнитного упорядочения гадолиниевой подсистемы в кристалле GdMn_2O_5 в области температур $T < 30$ К представляется нам ошибочным по ряду причин. Во-первых, указанная область температур для большинства кристаллов семейства RMn_2O_5 будет заведомо парамагнитной для редкоземельных ионов. Кроме того, напомним [31,32], что по мере понижения температуры в системе RMn_2O_5 в результате магнитоупругой связи ионы Mn^{3+} распадаются на две подсистемы из-за неэквивалентных смещений в плоскости xy . Антиферромагнитное упорядочение марганцевой системы при этом во всем температурном интервале принципиально неколлинеарно. Поэтому невозможно предположить, что, несмотря на указанные факты, обменное поле, создаваемое марганцевой подсистемой в местах рас-

положения ионов Gd^{3+} , будет одинаковым и приведет к ферромагнитному упорядочению последних. Проведенные нами прямые измерения намагниченности системы GdMn_2O_5 для указанной области температур противоречат результатам работы [45]. Кроме того, в работе [21] приводятся результаты низкотемпературной перестройки (типа спин-флопа) редкоземельной подсистемы (принципиально не затрагивающей неколлинеарно-упорядоченной марганцевой подсистемы) в достаточно сильном внешнем магнитном поле. Это также свидетельствует о невозможности их ферромагнитного упорядочения.

ErMn_2O_5

Магнитные и магнитоэлектрические свойства ErMn_2O_5 определяются как взаимодействиями марганцевых подсистем, так и, в значительной степени, взаимодействием марганцевой и редкоземельной Er-подсистем (основное состояние $\text{Er}^{3+} - {}^4I_{15/2}$). Согласно данным нейтронографических измерений [46], спины ионов марганца в ErMn_2O_5 ниже $T_{N1} = 40$ К образуют геликоидальную структуру в ab -плоскости. В работе [47] показано, что ниже $T_{c1} = 37,5$ К в ErMn_2O_5 в результате сегнетоэлектрического перехода появляется спонтанная электрическая поляризация вдоль оси b кристалла, что также сопровождается аномалиями в температурной зависимости диэлектрической постоянной и магнитоэлектрической поляризации. Магнитоэлектрическая восприимчивость сильно возрастает в низкотемпературной области вблизи $T_{N2} = 10$ К, где упорядочиваются спины ионов эрбия в длиннопериодическую спиновую структуру [28,47]. В нейтронографической работе [48] установлено, что ниже температуры 25 К спины ионов марганца образуют амплитудно-модулированную структуру в ac -плоскости, а спины ионов эрбия упорядочиваются при низких температурах вдоль c -оси кристалла. В работе [28] на основе нейтронографического исследования и определения диэлектрических свойств ErMn_2O_5 установлено, что ниже $T_{N1} \sim 44$ К наблюдаются два последовательных перехода:

I — от двумерной модулированной несоразмерной фазы 2D-ISM к одномерно модулированной несоразмерной фазе 1D-ISM при $T = 39-40$ К;

II — от 1D-ISM к соразмерной фазе с $\mathbf{k} = \{1/2; 0; 1/4\}$ при $T = 38$ К, который сопровождается возникновением сегнетоэлектричества.

В работах [15,42] было показано, что в ErMn_2O_5 существуют разнообразные спонтанные и индуцированные магнитным полем фазовые переходы. В [15] на основе аномалий в температурной и полевой зависимостях диэлектрической постоянной были по-

строены фазовые $H-T$ -диаграммы при различных ориентациях магнитного поля.

С целью уточнения характера магнитного и электрического упорядочения, а также для выяснения механизмов наблюдаемых в них фазовых переходов проводились исследования магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристалла ErMn_2O_5 в сильных магнитных полях до 250 кЭ в интервале температур 5–50 К.

В работе [48] было показано, что многие особенности взаимной обусловленности происходящих магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов удается объяснить с учетом изотропного и анизотропного обменов пар ионов $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$. Низкотемпературное собственное магнитное упорядочение редкоземельной подсистемы ионов эрбия вдоль оси c кристалла приводит в силу анизотропии $f-d$ -обмена к дополнительным особенностям в поведении ErMn_2O_5 . За ориентацию магнитного момента ионов эрбия, имеющих основное состояние ${}^4I_{15/2}$, ответственно кристаллическое поле, которое выстраивает спины Er^{3+} вдоль c -оси кристалла. 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 возникают метамагнитные переходы типа спин-флипа (схлопывание редкоземельных антиферромагнитных подрешеток). При метамагнитных переходах спины ионов марганца вследствие $f-d$ -обмена также переориентируются. Кривые намагничивания монокристалла ErMn_2O_5 вдоль c -оси кристалла, вдоль которой упорядочиваются спины ионов эрбия, свидетельствовали о резком возрастании при низких температурах ($T < T_{N2}$) магнитного момента до $100 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$ в сильных магнитных полях (рис. 17), что ассоциируется с метамагнитным фазовым переходом упорядоченных спинов эрбия, приводящим также к перестройке марганцевой подсистемы. Намагниченность вдоль осей a и b кристалла имела существенно меньшую величину и линейно зависела от магнитного поля (рис. 17). При приложении магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ при температурах ниже $T_{N1} = 41$ К электрическая поляризация $P_b(H_b)$ зависела от магнитного поля квадратично и не обнаруживала индуцированных полем аномалий. Это, по-видимому, указывает на то, что упорядочение магнитной подсистемы в ErMn_2O_5 происходит, как и в YMn_2O_5 , при высоких температурах по типу I, согласно номенклатуры [46]. Образованный при этом «равноплечный крест» из спинов марганца в силу изотропной восприимчивости ($\chi_{\perp} = \chi_{\parallel}$) не способствует возникновению при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ индуцированных фазовых переходов. При намагничивании кристал-

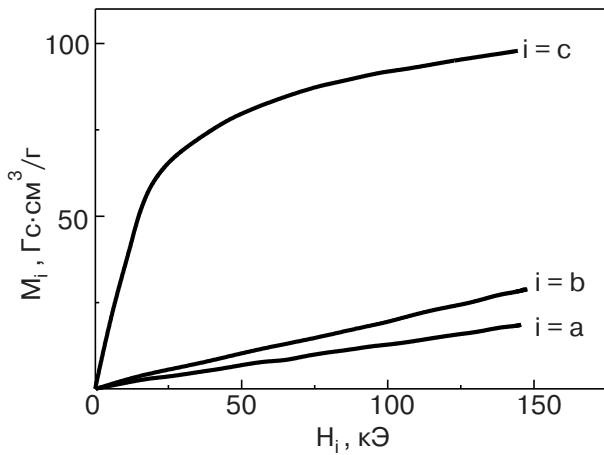


Рис. 17. Кривые намагничивания монокристалла ErMn_2O_5 вдоль a , b и c -осей при температуре 5 К.

ла 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 температуры (рис. 18,а).

В области низких температур 5–12 К в относительно слабых магнитных полях ~ 20 кЭ наблюдался четкий минимум отрицательной электрической поляризации с последующей резкой сменой знака поляризации с ростом магнитного поля (рис. 18,а), что связано, по-видимому, с метамагнитным переходом в упорядоченной эрбиевой подсистеме и, соответственно, с перестройкой магнитной марганцевой подсистемы. При 25 К электрическая поляризация слабо зависела от поля до 230 кЭ. При дальнейшем повышении температуры в сильных магнитных полях наблюдались скачки электрической поляризации, указывающие на наличие фазовых переходов, причем пороговые поля перехода уменьшались с ростом температуры (рис. 18,а). Наблюдаемые в поле скачки поляризации, возможно, возникают за счет смещения в поле температуры сегнетоэлектрического перехода, который в ErMn_2O_5 в отсутствие поля составляет $T_{c1} = 37,5$ К, что намного выше переходов, наблюдаемых для других редкоземельных манганатов RMn_2O_5 ($T_c = 20\text{--}25$ К). Не исключено также, что при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ в ErMn_2O_5 индуцируются переориентационные переходы, в том числе с выходом спинов из плоскостей ab и ac , которые в отсутствие поля происходят спонтанно под влиянием f - d -обмена. Об изменении магнитной структуры в зависимости от магнитного поля и температуры косвенно свидетельствует, в частности, приведенная на рис. 18,б зависимость $P_b(T)$ при фиксированном значении поля $H_C = 160$ кЭ. Как видно на рис. 18,б, при низких температурах вблизи 5 К наблюдается резкое изменение поляризации, связанное с перестройкой в

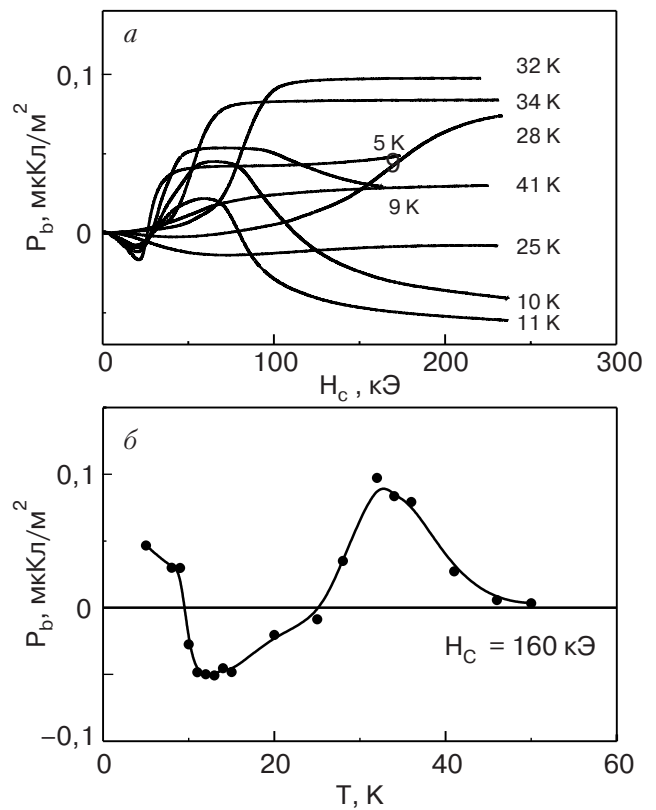


Рис. 18. Изотермы полевой зависимости электрической поляризации $P_b(H_C)$ (а) и температурная зависимость электрической поляризации вдоль оси b при $H_C = 160$ кЭ (б) для монокристалла ErMn_2O_5 .

поле эрбиевой и марганцевой подсистем. Затем с повышением температуры вплоть до 35 К поляризация монотонно возрастает, а затем уменьшается при приближении к T_{N1} в связи с переходом в парамагнитное состояние. На рисунке также видно, что вблизи $T_R \sim 25$ К электрическая поляризация изменяет знак, что ассоциируется со спиновой переориентацией ионов Mn при повышении температуры из плоскости ac в плоскость ab , что нашло подтверждение в нейтронографических работах [28,46]. Отме-

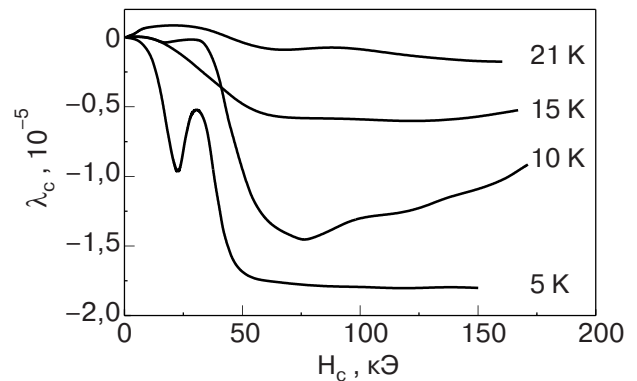


Рис. 19. Полевые зависимости магнитострикции вдоль оси c монокристалла ErMn_2O_5 .

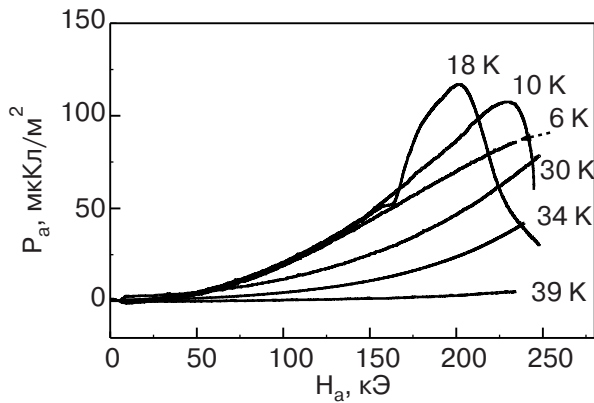


Рис. 20. Зависимости продольной электрической поляризации вдоль оси a кристалла ErMn_2O_5 .

тим, что зависимость электрической поляризации от поля коррелирует в области низких температур с соответствующей зависимостью магнитоэлектричества от поля (рис. 19). При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ аномалии в зависимости электрической поляризации наблюдались только в интервале температур 16–29 К в сильных магнитных полях ~ 200 кЭ (рис. 20), где магнитная структура наиболее подвержена влиянию магнитного поля. Таким образом, отмеченное выше противоречие между работами [46], где утверждается, что магнитная структура марганца геликоидальная в ab -плоскости, и работой [28], где установлено, что спины Mn ниже 25 К амплитудно-модулированы и лежат в ac -плоскости, логически разрешается при условии существования спонтанного спин-переориентационного перехода из ab - в ac -плоскость вблизи $T_R \sim 25$ К в меру f - d -обмена.

Теоретическая модель и обсуждение результатов

Одна из целей настоящего исследования состояла в том, чтобы предложить, с одной стороны, вполне строгую, а с другой — достаточно наглядную единую картину поведения систем редкоземельных манганатов RMn_2O_5 с их разнообразными возникающими как в магнитном поле, так и без него фазовыми превращениями. Именно поэтому нам представляется уместным в данной работе наряду с изложением результатов экспериментальных исследований более подробно остановиться на теоретической стороне дела, ограничиваясь приближением, достаточным для объяснения большинства из имеющихся в настоящее время экспериментальных результатов.

Поскольку в элементарную ячейку соединения RMn_2O_5 входят как четыре иона Mn^{3+} ($4h$ -позиция), так и четыре иона Mn^{4+} ($4f$ -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 [49], так и затем в [41,46]. Симметрия и кратность занимаемых ионами R^{3+} мест ($4g$ -позиция) в элементарной ячейке при определении в рамках теории симметрии соответствующих магнитных вкладов в энергию системы также свидетельствуют 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 [48]. Наряду с описанием упорядочения собственно системы спинов ионов R^{3+} 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 собственного упорядочения редкоземельной подсистемы (что в нашем случае обусловлено, как легко показать, эквивалентностью соответствующих неприводимых представлений).

Для описания наблюдаемого в эксперименте [41,46] изменения симметрии системы в точке фазового перехода при температуре Нееля T_N в духе подхода Ландау [50] воспользуемся теорией представлений пространственных групп (в данном случае группы $Pbam$) и теорией обменной симметрии [51]. Тогда в соответствии с [49,51] антиферромагнитную структуру с волновым вектором $\mathbf{k} = \{1/2, 0, \tau\}$, появляющуюся вблизи точки Нееля T_N (с учетом того, что, как следует из прецизионных экспериментов по определению магнитных структур RMn_2O_5 [28,29], $\tau \approx 0,25-0,5$), в обменном приближении будем описывать двумерным представлением Γ_1 [49], построенным на двух векторах антиферромагнетизма \mathbf{A} и \mathbf{G} , реализующих в принятом приближении 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 [49].

Приведем основные соображения по построению термодинамического потенциала системы RMn_2O_5 [20]. Учет билинейных обменных инвариантов позволяет выписать «диагональный» вклад $\Delta\Phi_{\text{ind}}^{(2)}$ (касающийся пока только марганцевой подсистемы)

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

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

$$\Delta\Phi_{\text{int}}^{(2)} = \Lambda_{12}(\mathbf{AC}' + \mathbf{GF}') + \Lambda_{13}(\mathbf{AC} - \mathbf{GF}) + \Lambda_{23}(\mathbf{CC}' - \mathbf{FF}'). \quad (3)$$

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

$$\Lambda_1(T_N) = 0, \Lambda_2(T_N) > 0, \Lambda_3(T_N) > 0, \Lambda_4(T_N) > 0. \quad (4)$$

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

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

и, во-вторых, учитывая условие унимодулярности [52] (одинаковости величин соответствующих спинов),

$$(\mathbf{AG}) = 0. \quad (6)$$

Применительно к спинам $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ и \mathbf{S}_4 и при условии, что $A^2 \neq 0, G^2 \neq 0$, это 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 (5), (6) мы приходим к выводу, что в результате АФМ фазового перехода в нашей орторомбической системе реализуется основная обменно-неколлинеарная антиферромагнитная структура «обменный крест». Наличие перекрестных слагаемых в энергии системы (3) требует более аккуратного подхода. Поэтому для дальнейшего рассмотрения обменный квадратичный вклад в термодинамический потенциал будет включать следующие слагаемые:

$$\Delta\tilde{\Phi}^{(2)} = \frac{1}{2}\Lambda_1(A^2 + G^2) + \Lambda_{12}(\mathbf{AC}' + \mathbf{GF}') + \frac{1}{2}\Lambda_2(C'^2 + F'^2). \quad (7)$$

Для учета эффектов неоднородного обмена мы могли бы добавить в выражение (7) 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 (7) 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

$$\Delta\Phi^{(2)} = \frac{1}{2}\tilde{\Lambda}_2(\tilde{A}^2 + \tilde{G}^2) \quad (8)$$

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

Помимо очевидного (стабилизирующего) обменного вклада четвертого порядка

$$\Delta\Phi_1^{(4)} = \frac{1}{2}\Lambda_4^{(1)}(\tilde{A}^2 + \tilde{G}^2)^2 \quad (9)$$

учтем из-за близости энергий различных магнитных фаз системы RMn_2O_5 [41,46] и специфический биквадратный однородный обмен [52]

$$\Delta\Phi_2^{(4)} = \frac{1}{2}\Lambda_4^{(2)}(\tilde{A}^2 - \tilde{G}^2)^2. \quad (10)$$

Происхождение последнего слагаемого обусловлено тем, что функция $\tilde{A}^2 - \tilde{G}^2$ является базисом одномерного представления группы $Pbam$ [49], по которому, в частности, преобразуется и составляющая P_y вектора электрической поляризации (см. далее). Именно последнее слагаемое (10) играет существенную роль при, во-первых, объяснении нейтронографических данных [41,46] (наличия трех типов магнитных фаз), так и, что особенно важно, при интерпретации экспериментальных результатов по специфической спиновой переориентации (имею-

щей 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

$$\Delta\Phi_{ME}^{(ex)} = \alpha_1 P_y (\tilde{A}^2 - \tilde{G}^2) \quad (11)$$

будет сопровождаться спонтанным появлением вектора электрической поляризации (несобственным сегнетоэлектрическим переходом) с противоположными направлениями вектора электрической поляризации P_y в различных магнитных доменах. Очевидно, вклад (11) обращается в нуль при $T > T^*$, когда $\Lambda_4^{(2)} > 0$ и $\tilde{\mathbf{A}} = \tilde{\mathbf{G}}$. Подчеркнем, что вклад (11) принципиально обусловлен двумерностью параметра порядка, причем, в частности, преобразование инверсии $\bar{\mathbf{1}}$ приводит к преобразованиям базисных функций $\bar{\mathbf{1}}\tilde{\mathbf{A}} = -\tilde{\mathbf{G}}$, $\bar{\mathbf{1}}\tilde{\mathbf{G}} = -\tilde{\mathbf{A}}$, а значит, и $\bar{\mathbf{1}}(\tilde{A}^2 - \tilde{G}^2) = \tilde{G}^2 - \tilde{A}^2$. Для любых двух других генераторов группы $Pbam$ (см. [49]) инвариантность выражения (11) проверяется столь же просто. Отметим, что ниже температуры T_N (при $T^* < T < T_N$), но уже в меру релятивистских взаимодействий из-за наличия антисимметричного обменного вклада

$$\Delta\Phi_{ME}^{(rel)} = \alpha_2 P_y [\tilde{\mathbf{G}} \times \tilde{\mathbf{A}}] \quad (12)$$

также несобственным путем появляется вектор спонтанной электрической поляризации P_y . Таким образом, общий для систем RMn_2O_5 результат состоит в том, что в точке Нееля происходит собственный антиферромагнитный и одновременно в меру (12) несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход. В выражении (12) в соответствии с экспериментом мы учли, что «антиферромагнитный крест» из спинов $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ вследствие 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 (12) появиться не может, но тогда спонтанная электрическая поляризация в силу механизма (11) появится ниже, в точке магнитной переориентации. Из вида магнитоэлектрических вкладов $\Delta\Phi_{ME}^{(ex)}$ и $\Delta\Phi_{ME}^{(rel)}$ легко убедиться, 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

[52]. При возникновении АФ состояния в точке T_N , когда

$$\mathbf{G}^2 = A^2, \quad \mathbf{G} \perp \mathbf{A}, \quad (13)$$

что отвечает фазе (1a) из [46], пары антиферромагнитно-упорядоченных спинов $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ и $\mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ устанавливаются перпендикулярно 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 обменном приближении будет изотропна, т.е. будет выполняться термодинамическое соотношение $\chi_{\perp} = \chi_{\parallel}$. Очевидно, при понижении температуры и прохождении $\Lambda_4^{(2)}$ 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 $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$. Причем если $\mathbf{S}_3 \sim \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_4 \sim \mathbf{S}_2$, то получаем G-доменное состояние — фазу II(a) из [46], если же будет выполнено условие $\mathbf{S}_3 \sim -\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_4 \sim -\mathbf{S}_2$, то получаем A-доменное состояние — фазу II(b) из работы [46]. 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, ниже температуры T^* становится понятной роль поля электрического отжига E_b , которое, монодоменизируя в силу магнитоэлектрического взаимодействия образец в ту или другую сторону, обнаруживает, в свою очередь, наличие в образце и двух сегнетоэлектрических доменов: $P_Y > 0$ и $P_Y < 0$ [39].

В случае, когда в соединении RMn_2O_5 редкоземельным ионом будет Er^{3+} , в исследуемой системе вследствие сильноанизотропного 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 $f-d$ -обмен в системе, тем выше по температуре будет такой переход, т.е. даже выше температуры собственного упорядочения системы редкоземельных ионов.

В силу изложенного выше становятся понятными и наблюдавшиеся особенности поведения магнитоэлектрической восприимчивости в низкотемпературной области. Ниже температуры $T_{N2} \sim 10$ К собственного магнитного упорядочения системы редкоземельных ионов появляющаяся добавочная электрическая поляризация зависела от температуры как квадрат параметра магнитного упорядочения [54].

С теоретической точки зрения (на основе симметричного критерия Лифшица [55]) система RMn_2O_5 , как было нами указано в [56], при термодинамическом описании допускает наличие двух независимых инвариантных вкладов обменной природы с линейными производными не только вдоль c -оси, но и вдоль a -оси кристалла. Поэтому неудивительно, что в результате проведенных в последнее время нейтронографических исследований с высоким разрешением [28–30] установлено, что в точке антиферромагнитного упорядочения системы T_{N1} появляющаяся магнитная структура из-за неоднородного обмена характеризуется независимой несоизмеренностью по двум координатам — x и z . Как оказалось, отклонение магнитной структуры от однородного состояния в направлении оси z проявляет себя намного сильнее, чем вдоль оси x . При этом сам антиферромагнитный фазовый переход имеет двухступенчатый характер. В непосредственной окрестности температуры Нееля при понижении температуры на интервале всего в единицы градуса температурно-зависящая неоднородность вдоль оси z быстро исчезает, отвечая частичному «lock-in» переходу в точке T_1 с появлением спонтанной электрической поляризации. Из-за последующего с понижением температуры нарастания как обменных, так анизотропных вкладов старших порядков в точке полного «lock-in» перехода при температуре T_2 происходит стабилизация соразмерной магнитной структуры, также сопровождаемая особенностями сегнетоэлектрического поведения системы. Однако неоднократно упоминавшееся магнитное вырождение в системе при последующем понижении температуры из-за возможного нарастания конкуренции все большего числа обменов как ближайших, так и следующих за ближайшими соседями ионов Mn (так и с ростом f - d -обмена) может привести к «срыву» системы в несоизмеренное состояние («lock-out» переход), что и наблюдается в эксперименте [28,30].

Одним из наиболее неожиданных свойств, обнаруженных в системе YMn_2O_5 , было возникновение ниже температуры Нееля T_N слабого ферромагнитного момента [20]. Поэтому обсуждению данного эффекта уделим специальное внимание. Как хорошо известно, при структурных изменениях в результате фазовых переходов наряду с появлением спонтанной электрической поляризации вдоль одного направления может иметь место антисегнетоэлектрическое упорядочение вдоль другого направления [56]. Поскольку для описания спонтанного появления намагниченности в нашей системе невозможно воспользоваться ни одним из известных механизмов, предположим (для системы EuMn_2O_5 этому факту имеются экспериментальные подтверждения

[25,37]), что в системе YMn_2O_5 помимо сегнетоэлектрического имеет место еще одно структурное упорядочение, характеризующееся двумерным (это принципиально) представлением, но уже немагнитным, задаваемым двумя векторами P_1 и P_2 посредством механизма типа предложенного в [57]. Тогда в энергии системы следует учесть собственно антисегнетоэлектрический и магнитоантисегнетоэлектрический вклады:

$$\Delta\Phi_{MAE} = \beta(P_1^2 + P_2^2) - \gamma(P_1^2 + P_2^2)(L_1^2 + L_2^2). \quad (14)$$

Помимо этого вполне очевидного механизма, который накладывает достаточно жесткие требования на величину и знак параметра взаимодействия γ в (14), можно предложить еще одно объяснение возможности антисегнетоэлектрического упорядочения. В силу симметричных соображений при построении термодинамического потенциала нашей системы удастся получить еще один инвариантный вклад, отвечающий энергии взаимодействия антиферромагнетизма (описываемого парой векторов \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2) и антисегнетоэлектричества (соответственно парой базисных функций P_1 и P_2) в виде

$$\Delta\tilde{\Phi}_{MAE} = \gamma_1[(L_{1x}^2 - L_{2x}^2)(P_1^2 - P_2^2) + 4L_{1x}L_{2x}P_1P_2]. \quad (15)$$

При этом требования к параметру γ_1 будут намного менее жесткими, хотя его величина и может существенно зависеть от размера (эффективного радиуса) конкретного R-иона (поэтому ион Y и может оказаться выделенным), обуславливающего величины кристаллических искажений, происходящих в точке магнитного фазового перехода и ответственных за сопутствующее электрическое упорядочение в системе. Учет дополнительных внутренних неравновесных степеней свободы системы в виде пары варьируемых переменных P_1 и P_2 позволяет получить еще один нетривиальный магнитоэлектрический вклад (при условии эквивалентности двумерных представлений с базисами $\{P_1, P_2\}$ и $\{(\mathbf{L}_1\mathbf{M}), (\mathbf{L}_2\mathbf{M})\}$):

$$\Delta\Phi_{MLE} = \Delta[P_1(\mathbf{L}_1\mathbf{M}) + P_2(\mathbf{L}_2\mathbf{M})], \quad (16)$$

где \mathbf{M} — вектор намагниченности.

Наличие последнего вклада и приводит к появлению ниже точки Нееля специфического слабого ферромагнетизма, описываемого вектором \mathbf{M} , координатная «привязка» которого к антиферромагнитной структуре задается не только векторами \mathbf{L}_1 и \mathbf{L}_2 , но и относительной величиной «векторов антиполяризации» P_1 и P_2 . Тогда, в частности, при приложении сильного магнитного поля вдоль оси b при условии, что спонтанная намагниченность направлена

вдоль оси a , система испытывает магнитную переориентацию на угол $\pi/2$ (спин-флоп). Магнитное поле, приложенное вдоль оси a (перпендикулярно эффективному направлению оси антиферромагнетизма), к спин-флопу не приводит, что и согласуется с нашим экспериментом. Если помимо указанных выше вкладов преимущественно обменной природы учтем и релятивистский магнитоэлектрический вклад

$$\Phi_{ME}^{\text{rel}} = P_y [K_1(L_{1x}^2 - L_{2x}^2) + K_2(L_{1y}^2 - L_{2y}^2)], \quad (17)$$

то из соотношения (17) легко понять, что получаемая в сильном магнитном поле скачкообразная переориентация обменного креста приведет в точке перехода к скачку в зависимости $P_y(H_y)$, что нами и наблюдалось.

В предложенном выше обсуждении механизмов магнитного упорядочения в рассмотренной системе мы ограничились случаем немагнитных R-ионов. Обсуждая низкотемпературное поведение систем RMn_2O_5 , в выражении (3) мы должны учесть взаимодействие марганцевой и редкоземельной подсистем. Учитывая симметрию мест расположения R-ионов в кристаллической решетке ($4g$ -позиция), для определения магнитных вкладов в энергию системы мы должны из спинов R-ионов $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ построить соответствующие симметризованные комбинации — магнитные моды. Как и для ионов Mn, получим четыре комбинации:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_3 &= \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4, \\ \mathbf{G}_3 &= \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4, \\ \mathbf{C}_3 &= \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4, \\ \mathbf{F}_3 &= \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4. \end{aligned} \quad (18)$$

Интересующее нас в дальнейшем неприводимое магнитное представление (в обменном приближении), описывающее упорядочение редкоземельной подсистемы (как следует из экспериментов [28–30], антиферромагнитное с удвоением элементарной кристаллической ячейки вдоль оси x), также окажется двумерным. Пусть это будет пара функций $(\mathbf{A}_3, \mathbf{G}_3)$ (она, очевидно, отвечает антиферромагнитному обмену пары ближайших соседей в редкоземельной подсистеме при общем антиферромагнитном ее упорядочении). Вторая пара базисных функций $(\mathbf{C}_3, \mathbf{F}_3)$ при в целом антиферромагнитном упорядочении, появляющемся вследствие учета обменов всех взаимодействующих пар R-ионов, соответствовала бы ферромагнитному обмену пары ближайших соседей в редкоземельной подсистеме, связанных инверсией. Как и для марганцевой подсистемы в области высоких температур, подсистема R-ионов с учетом действия на них всех обменных

полей как со стороны марганцевой подсистемы (f - d -обмена), так и собственно редкоземельной, характеризуется антиферромагнитным упорядочением. Тогда добавочный квадратичный по спинам вклад в полную свободную энергию нашей системы получим в виде

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\Phi}^{(2)} &= \frac{\Lambda_3}{2} (A_3^2 + G_3^2) + \Lambda_{13} (\mathbf{A}_1\mathbf{A}_3 + \mathbf{G}_1\mathbf{G}_3) + \\ &+ \Lambda_{23} (\mathbf{C}_2\mathbf{A}_3 + \mathbf{F}_2\mathbf{G}_3). \end{aligned} \quad (19)$$

Наличие перекрестных слагаемых в выражении (19) свидетельствует о скоррелированной перестройке подсистем Mn и Er (будем для конкретности считать, что $R = \text{Er}$) в меру f - d -обмена сразу ниже T_{N1} [31]. При этом в непосредственной близости к температуре Нееля общий характер упорядочения в системе будут определять энергии обменов Mn^{3+} - Mn^{3+} , Mn^{4+} - Mn^{4+} , Mn^{3+} - Mn^{4+} , а роль f - d -обмена Mn-Er будет поправочной, приводя лишь к частичному упорядочению редкоземельной подсистемы [31]. С понижением температуры и с усилением роли Er-Mn-обмена из-за анизотропной природы ионов Er антиферромагнитное упорядочение марганцевой подсистемы и всей системы в целом может выйти из плоскости av в пространство, о чем свидетельствуют наши эксперименты по обнаружению спин-флопов в сильных полях, приложенных по всем координатным направлениям. Кроме того, самостоятельное упорядочение спинов ионов Er (или Gd), возникающее при температуре $T = T_{N2}$, из-за сильной магнитоэлектрической связи должно сказаться на особенностях поведения диэлектрической восприимчивости и электрической поляризации. Проведенные нами эксперименты в сильном магнитном поле в области низких температур, как было отмечено выше, обнаруживают соответствующие особенности как магнитоэлектрических, так и магнитоупругих свойств системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-02-16592).

1. P. Curie, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **3** (Ser.III), 393 (1894).
2. И.Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **37**, 881 (1959).
3. Д.И. Астров, *ЖЭТФ* **38**, 984 (1960).
4. U.V. Folen, G.T. Rado, and E.W. Stalder, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 607 (1961).
5. A.I. Freeman and H. Schmid, *Magnetolectric Interaction Phenomena in Crystals*, Gordon and Breach, London (1975).
6. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982).
7. Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов, *Сегнетомагнетизм*, НИИТЭХИМ, Москва (1979).
8. K. Aizu, *Phys. Rev.* **B2**, 754 (1970).
9. H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).

10. E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H.J. Stossel, *J. Appl. Phys.* **37**, 404 (1966).
11. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishisaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
12. M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk, and J.W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
13. N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, S. Guha, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107207 (2004).
14. D. Higashiyama, S. Miyasaka, N. Kida, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B70**, 174405 (2004).
15. D. Higashiyama, S. Miyasaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B72**, 064421 (2005).
16. N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **429**, 392 (2004).
17. T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
18. K. Saito and K. Kohn, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 2855 (1995).
19. Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов, В.А. Санина, Л.М. Сапожникова, *ФТТ* **34**, 108 (1992).
20. Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, С.С. Кротов, Г.П. Воробьев, К.И. Камилов, М.М. Лукина, М.М. Тегранчи, *ЖЭТФ* **123**, 1090 (2003).
21. L.C. Chapon, G.R. Blake, M.J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P.G. Radaelli, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177402 (2004).
22. W. Ratcliff, V. Kiryuchin, M. Kenzelmann, S.-H. Lee, R. Erwin, J. Schefer, N. Hur, S. Park, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B72**, 060407 (2005).
23. S.G. Abrahams and J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **46**, 3776 (1967).
24. I. Kagomiya, S. Matsumoto, K. Kohn, Y. Fukuda, T. Shoubu, H. Kimura, Y. Noda, and N. Ikeda, *Ferroelectrics* **286**, 889 (2003).
25. V. Polyakov, V. Plakhty, M. Bonnet, P. Burlet, L.-P. Regnault, S. Gavrilov, I. Zobjkalo, and O. Smirnov, *Physica* **B297**, 208 (2001).
26. M. Tachibana, K. Akiyama, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Rev.* **B72**, 224425 (2005).
27. P. Chandra and B. Doucot, *Phys. Rev.* **B38**, 9335 (1988).
28. S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura, Y. Noda, I. Kagomiya, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1031 (2004).
29. S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura, Y. Noda, I. Kagomiya, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1593 (2004).
30. S. Kobayashi, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 468 (2005).
31. G.R. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S.-W. Cheong, and J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. Rev.* **B71**, 214402 (2005).
32. I. Kagomiya, S. Nakamura, S. Matsumoto, M. Tanaka, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 450 (2005).
33. А.П. Леванюк, Д.Б. Санников, *УФН* **112**, 561 (1974).
34. В.А. Санина, Л.М. Сапожникова, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов, *ФТТ* **30**, 3015 (1988).
35. T. Doi and K. Kohn, *Phase Transition* **38**, 273 (1992).
36. Y. Koyata, H. Nakamura, N. Iwata, A. Inamoto, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1383 (1996).
37. И.А. Зобкало, В.А. Поляков, О.П. Смирнов, С.В. Гаврилов, В.П. Плахтий, И.В. Голосовский, *ФТТ* **38**, 4 (1996).
38. Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, V.A. Sanina, and M.-M. Tegranchi, *J. Magn. Magn. Mater.* **188**, 237 (1998).
39. A. Ikeda and K. Kohn, *Ferroelectrics* **169**, 75 (1995).
40. A. Inomata and K. Kohn, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2673 (1996).
41. G. Buisson, *Phys. Status Solidi* **17**, 191 (1973).
42. А.М. Кадомцева, С.С. Кротов, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, М.М. Лукина, *ЖЭТФ* **127**, 343 (2005).
43. K. Kohn, *Ferroelectrics* **162**, 1 (1994).
44. H. Tsujino and K. Kohn, *Solid State Commun.* **83**, 639 (1998).
45. Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, *Письма ЖЭТФ* **78**, 89 (2003).
46. G. Buisson, *Phys. Status Solidi* **A16**, 533 (1973).
47. Y. Koyata and K. Kohn, *Ferroelectrics* **204**, 115 (1997).
48. P. Gardner, C. Wilkinson, J.B. Forsyth, and B. Wanklyn, *J. Phys.: Solid State Phys.* **21**, 5653 (1988).
49. E.F. Bertaut, G. Buisson, S. Quezel-Ambrunaz, and G. Quezel, *Solid State Commun.* **5**, 25 (1967).
50. Ж.К. Толедано, П. Толедано, *Теория фазовых переходов Ландау*, Мир, Москва (1987).
51. А.Ф. Андреев, В.И. Марченко, *УФН* **130**, 1139 (1980).
52. I.M. Vitebsky, N.M. Lavrinenko, and V.L. Sobolev, *J. Magn. Magn. Mater.* **97**, 263 (1991).
53. I. Kagomiya, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3015 (1999).
54. Г.Я. Любарский, *Теория групп и ее применение в физике*, Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва (1957).
55. Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, С.С. Кротов, К.И. Камилов, М.М. Лукина, *ФТТ* **4**, 2051 (2003).
56. Г.А. Смоленский, В.А. Белов, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасников, А.И. Соколов, Н.К. Юшин, *Физика сегнетоэлектрических явлений*, Наука, Ленинград (1986).
57. J. Holakovsky, *Phys. Status Solidi* **B56**, 615 (1973).

Investigation of magnetoelectric behavior peculiarities of multiferroic family RMn_2O_5 in strong magnetic fields
(Review Article)

A.M. Kadomtseva, S.S. Krotov,
Yu.F. Popov, and G.P. Vorob'ev

The magnetic, magnetoelectric and magneto-elastic properties of the orthorhombic manga-

nates family RMn_2O_5 ($R = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Er}$) in strong pulsed magnetic fields. Unlike to the manganites family RMnO_3 the systems under consideration comprises two subsystems of magnetic ions Mn^{3+} and Mn^{4+} . The interactions between these ions (of ferro- and/or antiferromagnetic origin dependent on the type and size of the rare-earth R ion) substantially enhance the effect of frustration observed the both mentioned families. As a result of additional magnetic degeneracy, a cascade of phase transitions with the onset of a new incommensurate, then com-

mensurate and sometimes again (in a reentrant manner) incommensurate magnetic structures takes place. The inherent magnetoelectric interactions in these multiferroic materials provide possibilities not only to influence effectively on phase transitions by magnetic fields but to control the effects of electric polarization in them.

Keywords: magnetoelectric interactions, ferromagnetolectrics, ferroelectrics, incommensurate structures, exchange-noncollinear magnetics, rare-earth manganates, multiferroics.