

# Анализ магнитоэлектрических состояний в магнитных полях в $\text{DyMnO}_3$

И.Е. Чупис

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: chupis@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 17 сентября 2018 г., опубликована онлайн 25 февраля 2019 г.

Проведен феноменологический анализ экспериментальных фазовых состояний сегнетомагнетика  $\text{DyMnO}_3$  с модулированной спиновой структурой в магнитных полях вдоль осей  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  с учетом магнитной анизотропии четвертого порядка. Объяснена возможность поляризационного флота (т.е. переориентации направления электрической поляризации) лишь в случаях направления магнитного поля вдоль осей  $X$  и  $Y$ . Найдены относительные значения параметров магнитной анизотропии четвертого порядка, согласующиеся с измерениями магнитных моментов.

Ключевые слова: магнитоэлектрические эффекты, фазовые переходы, сегнетомагнетики, электрическая поляризация, несоразмерные структуры, мультиферроики, магнитное поле.

## Введение

Сегнетомагнетик  $\text{DyMnO}_3$  — это мультиферроик, в котором при низких температурах одновременно упорядочены как спины, так и электрические диполи. Взаимодействие электрической и магнитной подсистем, называемое магнитоэлектрическим, порождает так называемые магнитоэлектрические (МЭ) эффекты, открывающие возможности управления электрическими (магнитными) свойствами магнитным (электрическим) полем. Величины таких «перекрестных» эффектов определяются МЭ восприимчивостью  $X^{me}$ , пропорциональной произведению электрической и магнитной восприимчивостей,  $X^{em} = (X^e X^m)^{1/2}$ . Величина восприимчивости, как известно, максимальна вблизи температуры соответствующего фазового перехода. Обычно температуры сегнетоэлектрического (СЭ) и магнитного переходов не близки, поэтому вплоть до последнего времени величины наблюдаемых МЭ эффектов были незначительными.

Ситуация изменилась в начале нашего тысячелетия, когда стали изучаться магнетики, обладающие неоднородной (несоразмерной) спиновой структурой. В орторомбическом манганите тербия  $\text{TbMnO}_3$  с несоразмерной спиновой структурой ее изменение при понижении температуры или под действием магнитного поля приводило к появлению слабой электрической поляриза-

ции и значительному (порядка 10%) росту диэлектрической постоянной в магнитном поле порядка нескольких тесла [1]. СЭ поляризация возникала при ориентационном спиновом переходе, т.е. температуры электрического и магнитного переходов совпадали. Полученное гигантское значение магнитоёмкости, т.е. зависимости диэлектрической постоянной от магнитного поля, вызвало ренессанс в экспериментальном и теоретическом изучении МЭ явлений в магнетиках с несоразмерной магнитной структурой [2–5]. Рассматриваются различные аспекты их применения в современной электронике [6–8].

В семействе орторомбических манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $R$  — редкоземельный ион) несоразмерная спиновая структура наблюдается в случаях  $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ , диаграммы МЭ состояний которых представлены в экспериментальной работе [3]. Теоретический анализ полученных состояний проведен в случае  $R = \text{Tb}$  [9] и было показано, что наличие трикритической точки на фазовой диаграмме в магнитном поле  $H_y$  вдоль направления вектора спиновой модуляции  $k_y$  обусловлено магнитной анизотропией четвертого порядка. Показано также, что наблюдаемый магнитный переход первого рода, сопровождаемый переориентацией электрической поляризации, не является спин-флоп переходом. Построенная теоретическая  $(H_y, T)$  диаграмма неплохо согласуется с экспериментальной при температурах выше температуры Нееля  $T_N(\text{Tb}) \sim 7 \text{ К}$ .

В  $\text{DyMnO}_3$ , как и в  $\text{TbMnO}_3$ , несоразмерная спиновая подсистема при определенных условиях индуцирует постоянную электрическую поляризацию и магнетомкость, но значения этих МЭ эффектов в 3–4 раза больше, чем в  $\text{TbMnO}_3$  [3]. Сравнение их фазовых диаграмм в магнитных полях вдоль орторомбических осей  $X = a = 5,3 \text{ \AA}$ ,  $Y = b = 5,86 \text{ \AA}$ ,  $Z = c = 7,49 \text{ \AA}$  показывает и другие отличия. Представляет интерес проведение сравнительного анализа приведенных в работе [3] экспериментальных ( $H, T$ ) фазовых диаграмм этих двух соединений в рамках феноменологической теории с учетом магнитной анизотропии четвертого порядка, учет которой необходим, поскольку орторомбические манганиты — двухосные кристаллы (пространственная симметрия  $D_{2h}^{16}$ ).

В настоящей работе проведен анализ экспериментальных МЭ фазовых диаграмм  $\text{DyMnO}_3$  в магнитных полях  $H_x, H_y, H_z$  в рамках теории Гинзбурга–Ландау для пространственно неоднородных магнитных систем с учетом магнитной анизотропии четвертого порядка. Этот анализ проведен в одногармоническом приближении, т.е. с учетом только первой гармоники в нелинейном уравнении состояния, и позволил объяснить поведение линий переходов между коллинеарной и циклоидными АФ состояниями в магнитных полях, а также найти относительные значения параметров магнитной анизотропии четвертого порядка. Полученные значения постоянных анизотропии подтверждают измерения намагниченности в магнитных полях вдоль осей  $X$  и  $Y$  [10].

### 1. Функционал Гинзбурга–Ландау. Магнитное поле $H_y$ вдоль вектора модуляции спинов $k_y$

Рассматривается область температур, где упорядочены спины марганца, а спины диспрозия парамагнитны, т.е.  $T' < T < T_N \approx 39 \text{ К}$ ,  $T' = 5 \text{ К}$ .

Для анализа состояний магнетиков с неоднородным распределением спинов в образце удобно использовать функционал Гинзбурга–Ландау, который в рассматриваемом случае антиферромагнитного сегнетоэлектрика в переменных моментах АФ вектора  $\mathbf{A}$ , вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  и вектора электрической поляризации  $\mathbf{P}$  представим в виде

$$F = V^{-1} \int d\mathbf{r} \left\{ a\mathbf{A}^2 + wA_z^2 + w'A_x^2 + r\mathbf{A}^4 + \lambda_1 A_x^2 A_y^2 + \lambda_2 A_y^2 A_z^2 + \gamma(\partial_y \mathbf{A})^2 + \alpha(\partial_y^2 \mathbf{A})^2 + B\mathbf{M}^2 + D(\mathbf{A}\mathbf{M})^2 - \mathbf{M}\mathbf{H} + b\mathbf{P}^2 - \mathbf{P}\mathbf{e} + v_0 P_x (A_x \partial_y A_y - A_y \partial_y A_x) + \tilde{v} P_z (A_z \partial_y A_y - A_y \partial_y A_z) \right\}. \quad (1)$$

В формуле (1)  $a, r$  — коэффициенты однородного обменного взаимодействия, причем  $r > 0$ , а постоянная  $a = \xi(T - T_0)$ , где  $T_0$  — температура перехода в соразмерное АФ состояние. Постоянные неоднородного обменного взаимодействия  $\gamma < 0$ ,  $\alpha > 0$ . Константы од-

носной анизотропии  $w' > w > 0$ , а постоянные анизотропии четвертого порядка удовлетворяют условию  $\lambda_2 > \lambda_1$  [9]. Слагаемое  $r_1 A_x^4$ , учтенное ранее [9], оказывается несущественным и опущено. МЭ неоднородная энергия (последние два слагаемых в (1)) — феноменологическое выражение взаимодействия Дзялошинского–Мория. Она линейна по электрической поляризации и генерирует  $P_z$  и  $P_x$ .

Рассмотрим более подробно МЭ фазовую диаграмму  $\text{DyMnO}_3$  в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Y}$  (рис. 1). Она похожа на соответствующую диаграмму для  $\text{TbMnO}_3$ , но значения характерных температур у манганита диспрозия несколько ниже, чем у манганита тербия.

$\text{DyMnO}_3$ : 1) температура Нееля для спинов ионов марганца при их синусоидальном упорядочении вдоль оси  $Y$   $T_N(\text{Mn}) = 39 \text{ К}$  (АФ фаза 1 ( $A_y$ ) на рис. 1); 2) переход в сегнетомагнитное состояние (фаза 2) с циклоидной АФ структурой ( $A_y, A_z$ ) и электрической поляризацией  $P_z$  происходит при температуре  $T_c = 18 \text{ К}$ ; 3) значение трикритической температуры  $T_k = 19 \text{ К}$ . Трикритическая точка ( $T_k = 19 \text{ К}$ ,  $H_k = 4,5 \text{ Тл}$ ) является общей для трех несоразмерных фаз: 1, 2 и фазы 3 с АФ циклоидой в плоскости ( $X, Y$ ) и электрической поляризацией  $P_x$ . Расчет функционала (1) в одногармоническом приближении подобен проведенному для манганита тербия [9], где АФ векторы  $A_i = \alpha_i \sin(\cos) ky$ ,  $i = x, y, z$ . Подстановка их в (1), интегрирование и последующая минимизация полученного выражения по амплитудам  $a_i$ , волновому вектору  $k$  и моментам  $P$  и  $M$  позволяет найти выражения для состояний 1, 2 и 3. Введем обозначения:

$$\begin{aligned} A_2 &= a - a_c = \xi(T - T_N) < 0, \quad T_N = T_0 + a_c, \quad a_c = \alpha k^4, \\ k^2 &= -\gamma / 2\alpha, \quad A_1 = A_2 + w', \quad \bar{A}_2 = A_2 + y, \quad y = DM^2, \\ M &\approx H / 2B, \quad \bar{A}_2 < 0, \quad 2v = 3r, \quad v > 0, \quad 2u_{1,2} = r + \lambda_{1,2} / 2, \\ A_3 &= A_2 + w > 0, \quad \xi > 0, u_2 > u_1. \end{aligned} \quad (2)$$

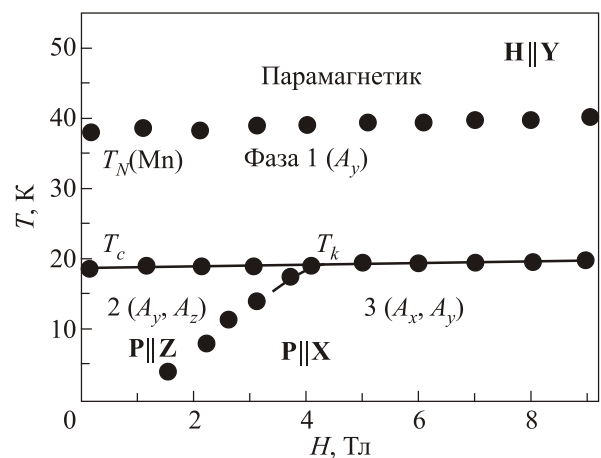


Рис. 1. Магнитная фазовая диаграмма  $\text{DyMnO}_3$  в магнитном поле вдоль оси  $Y$ . Кружки — экспериментальные данные [3], сплошные линии — теоретические результаты.

В этих обозначениях фазы 1, 2 и 3 на рис. 1 таковы:

1.  $a_x = a_z = 0$ ,  $P = 0$ ,  $a_y^2 = -\bar{A}_2 / v$ ,  
 $T_c = T_N - w / \xi(1 - \delta_2)$ ,  $\delta_2 = u_2 / v$ ,  $\delta_2 < 1$ ;
2.  $a_x = 0$ ,  $P_z = \tilde{v}ka_y a_z (2b)^{-1}$ ,  $a_y^2 = (\delta_2 A_3 - \bar{A}_2) / v(1 - \delta_2^2)$ ,  
 $a_z^2 = (\delta_2 \bar{A}_2 - A_3) / v(1 - \delta_2^2)$ ;
3.  $a_z = 0$ ,  $P_x = v_0 k a_y a_x (2b)^{-1}$ ,  
 $a_x^2 = (\delta_1 \bar{A}_2 - A_1) / v(1 - \delta_1^2)$ ,  $\delta_1 = u_1 / v$ ,  $\delta_1 < \delta_2$ ,  
 $a_y^2 = (\delta_1 A_1 - \bar{A}_2) / v(1 - \delta_1^2)$ .

(3)

Линия фазовых переходов второго рода между фазами 1 и 2  $T_{12}(y)$  описывается уравнением  $a_z = 0$ , а между фазами 1 и 3  $T_{13}(y)$  соответствует уравнению  $a_x = 0$  в (3).

Линия переходов первого рода между фазами 2 и 3  $y_{23}(T)$  соответствует равенству энергий этих фаз. Уравнения для линий фазовых переходов и координаты критической точки  $(T_k, y_k)$ , где  $a_z = a_x = 0$ , в рассматриваемом одногармоническом приближении описываются уравнениями

$$y_{23} = \xi(\delta_1 + \delta_2)^{-1} \left[ (T - T_N)(1 - \delta_1)(1 - \delta_2) + (21\delta_2)^{-1} (T_N - T_c)(1 - \delta_2)(\delta_1 + 21\delta_2 - 20\delta_1\delta_2) - (T_k - T)(1 - \delta_1^2)^{1/2}(1 - \delta_2^2)^{1/2} \right], \quad (4)$$

$$T_{12} = T_N + \frac{\delta_2 y - w}{(1 - \delta_2)\xi}, \quad T_{13} = T_N - \frac{w' - \delta_1 y}{(1 - \delta_1)\xi},$$

$$T_N - T_c = \frac{w}{(1 - \delta_2)\xi} = 21 \text{ К}, \quad T_k = T_N - \frac{w'\delta_2 - w\delta_1}{(\delta_2 - \delta_1)\xi} = 19 \text{ К},$$

$$y_k = \frac{w(1 - \delta_1) - w'(1 - \delta_2)}{(\delta_2 - \delta_1)} = \frac{w}{21\delta_2},$$

$$X = w' / w = \frac{\delta_1 + 20\delta_2 - 21\delta_1\delta_2}{21\delta_2(1 - \delta_2)} > 1, \quad X < \frac{1 - \delta_1}{1 - \delta_2}.$$

На рис. 1 значения температур переходов  $T_{12}$  и  $T_{13}$  несколько возрастают с увеличением магнитного поля, т.е. постоянные  $\delta_1$  и  $\delta_2$  положительны (в отличие от манганита тербия [3]). Линии фазовых переходов (4) в переменных  $(T, y)$  определяются значениями параметров  $\delta_1, \delta_2, w$ .

Величину  $\delta_2$  определим из экспериментальной зависимости электрической поляризации  $P_z(T)$  при  $H = 0$  [10, рис. 1(с)]. В фазе 2  $P_z \sim a_y a_z \sim \xi \{ (T_c - T) \times [T_N - T + \delta_2(T_N - T_c)] \}^{1/2}$ .

Вблизи  $T_c$  отношение величин  $P$  при температурах 16 и 17 К находим по формуле

$$\alpha = \frac{P(16 \text{ К})}{P(17 \text{ К})} = \frac{\sqrt{2(23 + 21\delta_2)}}{\sqrt{22 + 21\delta_2}}. \quad (5)$$

Согласно рис. 1(с) в [10], рассчитанная величина  $\alpha$  равна  $\alpha \cong 1,44$ . Из (5) получаем, что для этого значения  $\alpha$  постоянная  $\delta_2 = 0,31$ .

Граничная линия между фазами 1 и 3 описывается уравнением  $a_x = 0$ , которое с учетом формул (3) и (4) перепишем в виде

$$\delta_1 y_{13}(T) = \xi(1 - \delta_1)(T - T_N) + wX. \quad (6)$$

Этой линии принадлежит трикритическая точка (19 К, 4,5 Тл) с  $y_k(19) = w/21\delta_2$ , а также точка (20 К, 9 Тл) на рис. 1, где, согласно (6) и (4),

$$y_{13}(20) = y_k(19) \frac{\delta_1 + \delta_2 - 2\delta_1\delta_2}{\delta_1(1 - \delta_2)}. \quad (7)$$

Поскольку величина  $y$  пропорциональна квадрату магнитного поля, то  $y_{13}(20)/y_k(19) = (9/4,5)^2 = 4$ . Из выражения (7) следует

$$\frac{\delta_1 + \delta_2 - 2\delta_1\delta_2}{\delta_1(1 - \delta_2)} = 4. \quad (8)$$

Отсюда с учетом того, что  $\delta_2 = 0,31$ , находим постоянную  $\delta_1 = 0,13$  и получаем  $X = 1,22$ .

Уравнение для линии фазовых переходов первого рода  $y_{23}(T)$  (5) в используемом приближении первой гармоники описывает лишь узкую область (порядка 0,5 К) вблизи трикритической точки. Здесь, видимо, необходим учет более высоких гармоник, а главное — структурных изменений решетки, вносимых спинами диспрозия. Спектроскопические исследования в инфракрасной области спектра [11] показывают, что с появлением поляризации  $P$  ниже  $T_c = 18$  К наблюдается сильное расщепление основного крамерсовского дублета иона Ду, приводящее к изменению параметров решетки. При этом вклад решетки в электрическую поляризацию и диэлектрическую постоянную  $\epsilon$  значительно превалирует над рассматриваемым здесь спиновым вкладом в эти величины, что и приводит к увеличению в 3–4 раза величин  $P$  и  $\epsilon$  в манганите диспрозия по сравнению с манганитом тербия.

## 2. Магнитное поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{X}$

При направлении магнитного поля параллельно  $\mathbf{X}$ , как и при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Y}$ , три несоразмерные фазы имеют общую трикритическую точку, но ее координаты другие [3]. Взаимодействие АФ вектора с магнитным полем в энергии (1) описывается слагаемым обменного типа вида  $D(\mathbf{AM})^2$ , которое в состоянии 2 в поле  $H_x$  отсутствует, поэтому в этом поле  $T_k = T_c = 18$  К. Значение критического поля  $H_k = 8$  Тл. Проведение расчетов, подобных изложенным в случае  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Y}$ , дает значение  $y$  в критическом поле  $H_x$

$$y_k^{(x)} = y_k^{(y)} \frac{(\delta_2 - \delta_1)}{(1 - \delta_2)} = 0,26 y_k^{(y)}. \quad (9)$$

Поскольку величина  $u$  пропорциональна квадрату магнитного момента, из (9) получаем  $(M_y/M_x) = 1,9$ . На рис. 3(с) в работе [10] приведены зависимости магнитных моментов вдоль осей  $X$  и  $Y$  от магнитного поля. Отношение величин этих моментов в соответствующих критических полях равно  $M_y(4,5 \text{ Тл})/M_x(8 \text{ Тл}) = 163/90 = 1,8$ , что неплохо согласуется с полученным теоретическим значением 1,9.

### 3. Магнитное поле $\mathbf{H}||\mathbf{Z}$

Экспериментальная диаграмма [3] для манганита диспрозия в магнитном поле вдоль оси  $Z$  в отличие от состояний для манганита тербия в этом поле не содержит соразмерной АФ фазы и трикритической точки. Найденные выше параметры  $\delta_1, \delta_2, X$  не зависят от направления магнитного поля. Для наличия трикритической точки необходимо выполнение условий

$$a_x = 0, a_z = 0,$$

т.е.

$$(\delta_2 - 1)A_2 - w - y = 0, (\delta_1 - 1)A_2 - w' = 0, y = DM_z^2. \quad (10)$$

Эти условия сводятся к неравенству

$$1 + y/w = X(1 - \delta_2)(1 - \delta_1)^{-1} < 1, \quad (11)$$

которое не выполняется (см. (4)). Следовательно, проведенные вычисления подтверждают экспериментальный результат — отсутствие трикритической точки и переориентации электрической поляризации (так называемого поляризационного флопа)  $P_z \leftrightarrow P_x$  в  $\text{DyMnO}_3$  в магнитном поле  $\mathbf{H}||\mathbf{Z}$ .

### Выводы

В двухосном мультиферроике  $\text{DyMnO}_3$  проведен феноменологический анализ линий фазовых переходов между коллинеарной и циклоидными антиферромагнитными состояниями в магнитных полях вдоль осей  $X, Y, Z$ . Получены значения параметров магнитной анизотропии четвертого порядка, ответственных за поляризационный флоп — переориентацию электрической поляризации  $P_z \leftrightarrow P_x$ . Эти значения подтверждают имеющиеся измерения намагнитченностей  $\text{DyMnO}_3$  в магнитных полях вдоль осей  $X$  и  $Y$  [10]. Указана причина отсутствия в манганите диспрозия в поле  $\mathbf{H}||\mathbf{Z}$  трикритической точки, т.е. поляризационного флопа.

1. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, R. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
2. 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).
3. T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A.P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **71**, 224425 (2005).

4. H. Katsura, N. Nagaosa, and A.V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
5. Y. Tokura, *Science* **312**, 1481 (2006).
6. M. Fiebig, *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).
7. I.E. Chupis, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 157 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 126 (2011)].
8. A.P. Pyatakov and A.K. Zvezdin, *Phys. Usp.* **55**, 557 (2012).
9. I.E. Chupis and H.E. Kovtun, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 182901 (2013).
10. J. Stremper, B. Bohnenbuck, M. Mostovoy, N. Alioane, D.A. Argurion, F. Schrettle, J. Hembergen, A. Krimmel, and M.V. Zimmermann, *Phys. Rev. B* **75**, 212402 (2007).
11. М.А. Кашенко, С.А. Климин, А.М. Балбашов, *Оптика и спектроскопия, Материалы 20-й конференции*, Краснодар (2014), с. 192.

### Аналіз магнітоелектричних станів в магнітних полях в $\text{DyMnO}_3$

І.Е. Чупіс

Проведено феноменологічний розгляд експериментальних фазових станів сегнетомагнетика з модульованою спіновою структурою  $\text{DyMnO}_3$  у магнітних полях вздовж напрямків  $X, Y$  та  $Z$  з урахуванням магнітної анізотропії четвертого порядку. Пояснено можливість поляризаційного флопу (тобто зміни напрямку електричної поляризації) лише у випадках напрямку магнітного поля вздовж вісей  $X$  та  $Y$ . Одержано відносні значення параметрів магнітної анізотропії четвертого порядку, які узгоджуються з вимірами магнітних моментів.

Ключевые слова: магнітоелектричні ефекти, фазові переходи, сегнетомагнетика, електрична поляризація, несумірні структури, мультиферроїки, магнітне поле.

### Analysis of magnetoelectric states in magnetic fields in $\text{DyMnO}_3$

I.E. Chupis

The experimental phase states of ferroelectromagnet  $\text{DyMnO}_3$  with modulate spin structure in magnetic fields along  $X, Y$  and  $Z$  axis with the account of magnetic anisotropy of the fourth order have been phenomenologically analyzed. The possibility of the polarization flop (the change of the direction of electric polarization vector) only in magnetic fields along  $X$  and  $Y$  directions was explained. The values of the magnetic anisotropic constants of the fourth order which are in agreement with magnetic measurements were received.

Keywords: magnetoelectric effects, phase transitions, ferroelectromagnets, electric polarization, incommensurate structures, multiferroics, magnetic field.