

## Об аномалии диэлектрической проницаемости $\text{YMnO}_3$ в антиферромагнитной фазе

И. Е. Чупис

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,  
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47*

Статья поступила в редакцию 16 марта 1998 г.

Высказано предположение, что антиферромагнитной треугольной конфигурации типа  $\alpha$  в  $\text{YMnO}_3$ , обнаруженной методом нейтронографии при 4,2 К, предшествует треугольная антиферромагнитная  $\beta$ -структура. Экспериментально наблюдаемое аномальное поведение диэлектрической проницаемости ниже температуры Нееля объясняется фазовым переходом между  $\beta$ - и  $\alpha$ -конфигурациями.

Висловлено припущення, що антиферромагнітній трикутній конфігурації типу  $\alpha$  в  $\text{YMnO}_3$ , виявленій методом нейтронографії при 4,2 К, передуює трикутна антиферромагнітна  $\beta$ -структура. Експериментально спостережувана аномальна поведінка діелектричної проникності нижче температури Нееля пояснюється фазовим переходом між  $\beta$ - та  $\alpha$ -конфігураціями.

PACS: 75.10.Nk

Соединение  $\text{YMnO}_3$  принадлежит к классу гексагональных редкоземельных манганатов  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ ), которые являются сегнетоэлектриками [1] или антиферромагнетиками [2]. Недавно появилось первое свидетельство взаимодействия электрической и магнитной подсистем в  $\text{YMnO}_3$ : обнаружены аномалии в температурной зависимости диэлектрической проницаемости ниже температуры антиферромагнитного перехода [3]. Известно, что переход в магнитоупорядоченное состояние сопровождается изломом кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  [4]. Однако наблюдаемая в  $\text{YMnO}_3$  температурная зависимость  $\epsilon$  ниже температуры Нееля необычна своей немонотонностью: эта зависимость имеет S-образную форму (рис. 1).

В настоящей работе высказывается предположение, что немонотонность  $\epsilon(T)$  ниже температуры Нееля связана с происходящим в кристалле фазовым переходом первого рода между различными антиферромагнитными конфигурациями.

Манганат  $\text{YMnO}_3$  имеет высокую температуру сегнетоэлектрического (СЭ) перехода ( $\Theta_e = 914 \text{ К}$ ) и температуру Нееля  $T_N \approx 80 \text{ К}$ . На рис. 1 отчетливо видно изменение наклона кривой

температурной зависимости  $\epsilon$  при температуре Нееля: пунктирная прямая — экстраполяция  $\epsilon$  парамагнитной фазы в низкотемпературную область; участок 2 на графике — диэлектрическая проницаемость, измененная в результате магнитного упорядочения. Магнитоэлектрическое (МЭ) взаимодействие привело к излому в

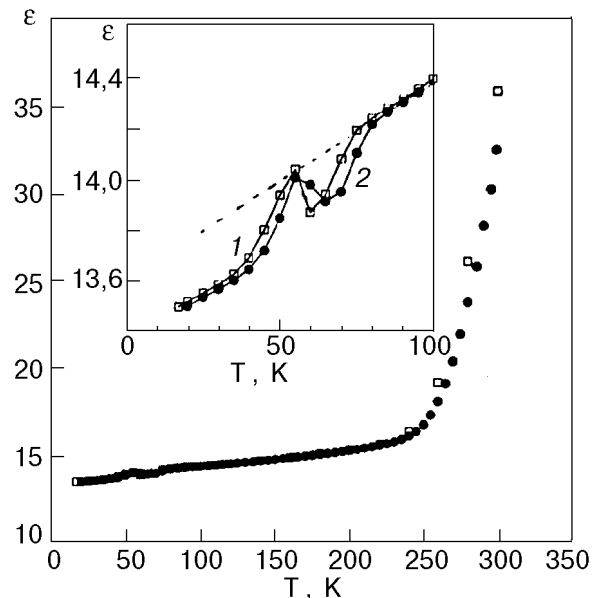


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость  $\text{YMnO}_3$ , измеренная в работе [3]: в отсутствие магнитного поля ( $\square$ ), при  $H = 5 \text{ Тл}$  ( $\bullet$ ).

зависимости  $\epsilon(T)$  при  $T = T_N \approx 75$  К. Как было показано ранее (см. [4] и имеющиеся там ссылки), эта аномалия имеет обменную природу и определяется обменным МЭ взаимодействием. После излома при  $T = T_N$  ожидается монотонное поведение  $\epsilon(T)$  (см., например,  $\epsilon(T)$  в  $\text{BaMnF}_4$  [5]). Однако в  $\text{YMnO}_3$  диэлектрическая проницаемость после уменьшения в антиферромагнитной фазе затем в некотором температурном интервале возрастает.

Немонотонность  $\epsilon(T)$ , по-видимому, обусловлена магнитными свойствами  $\text{YMnO}_3$ , поскольку  $S$ -образная аномалия наблюдается и в температурной зависимости производной от магнитной восприимчивости  $d\chi/dT$  [3], а магнитное поле заметно смещает кривую  $\epsilon(T)$  в магнитоупорядоченной фазе (см. рис. 1).

Увеличению диэлектрической восприимчивости способствует наличие возбуждений в кристалле. Спиновые волны, возникшие ниже  $T_N$ , в принципе могут давать вклад в  $\epsilon$  благодаря зависимости равновесной намагниченности магнитной подрешетки от электрического поля (это эффект первого порядка по постоянной МЭ взаимодействия). Соответствующие расчеты, которые мы здесь не приводим, показывают, что наблюдаемая форма кривой  $\epsilon(T)$  не может быть обусловлена вкладом спиновых волн. Последние увеличивают  $\epsilon$  в ближайшей окрестности  $T \lesssim T_N$ , если бы их вклад был значительным, они сразу привели бы к увеличению  $\epsilon$  ниже  $T_N$ . Наблюдаемое же понижение  $\epsilon$  при  $T \lesssim T_N$  свидетельствует о превалировании статического МЭ эффекта над высокочастотным. И без вычислений понятно, что вклад спиновых волн в  $\epsilon$  уменьшается с понижением температуры и не может привести к внезапному увеличению диэлектрической проницаемости вдали от температуры Нееля.

Следовательно, аномальное температурное поведение  $\epsilon$  определяется статическими магнитными свойствами системы.  $\text{YMnO}_3$  содержит шесть ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , лежащих в плоскостях, перпендикулярных гексагональной оси. Нейтронографические исследования [6] при 4,2 К свидетельствуют об антиферромагнитной треугольной структуре  $\alpha$  (рис. 2). Возможные магнитные конфигурации в  $\text{YMnO}_3$  теоретически рассмотрены Недлиным [7]. Термодинамический потенциал единицы объема в обменном приближении имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{2} A_1 \mathbf{s}^2 + A_2 \mathbf{l}^2 + A_3(\mathbf{g}_1^2 + \mathbf{g}_2^2) + A_4(\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2) +$$

$$+ B_1(g_1^2 + g_2^2)^2 + B(r_1^2 + r_2^2)^2 + Dr_1^2 r_2^2 \sin^2 \varphi_r + \\ + D_1 g_1^2 g_2^2 \sin^2 \varphi_g + \frac{1}{4} cs^2(r_1^2 + r_2^2) + \frac{1}{4} c_1 s^2(g_1^2 + g_2^2) + \dots \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{s} = \sum_{i=1}^6 \mathbf{s}_i$  — суммарный спин;  $\mathbf{l} = \sum_{i=1}^6 (-1)^{i+1} \mathbf{s}_i$  — вектор антиферромагнетизма; векторы  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  выражаются через соответствующие линейные комбинации векторов спинов  $\mathbf{s}_i$  [7]. Угол  $\varphi_r$  — угол между векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ ;  $\varphi_g$  — угол между  $\mathbf{g}_1$  и  $\mathbf{g}_2$ .

В парамагнитной фазе коэффициенты  $A_i$  положительны. Потенциал (1) допускает следующие равновесные антиферромагнитные структуры.

1.  $A_4 < 0, B > 0, 4B + D > 0, \mathbf{s} = \mathbf{l} = \mathbf{g}_1 = \mathbf{g}_2 = 0,$

а)  $D < 0, \varphi_r = \pi/2, r_1 = r_2, \mathbf{s}_{i+3} = \mathbf{s}_i$ . Треугольная антиферромагнитная структура  $\alpha$  (рис. 2);

б)  $D > 0, \varphi_r = 0, \pi, r_{1(2)} = 0$  или  $r_{1(2)} = \pm\sqrt{3}r_{2(1)}$ . Антиферромагнитная конфигурация со спинами, коллинеарными гексагональной оси.

2.  $A_3 < 0, B_1 > 0, 4B_1 + D_1 > 0, D_1 < 0, \varphi_g = \pi/2, g_1 = g_2, \mathbf{s} = \mathbf{l} = \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = 0$ . Треугольная антиферромагнитная структура типа  $\beta$  на рис. 2, у которой  $\mathbf{s}_{i+3} = -\mathbf{s}_i$ .

Нейтронографические измерения образцов монокристаллического  $\text{YMnO}_3$  при 4,2 К свидетельствуют в пользу фазы 1а, т.е. треугольной структуры  $\alpha$ . В этой фазе магнитная восприимчивость  $\chi = \mu^2 v_c^{-2} (\partial^2 \Phi / \partial s^2)^{-1}$  ( $\mu$  — магнетон Бора;  $v_c$  — объем элементарной ячейки) имеет вид

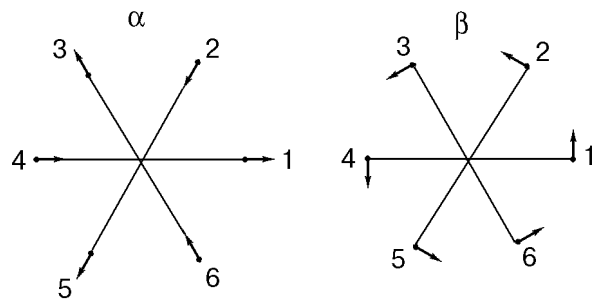


Рис. 2. Различные типы треугольной антиферромагнитной конфигурации в  $\text{YMnO}_3$ . Четные и нечетные ионы  $\text{Mn}^{3+}$  лежат в разных плоскостях, перпендикулярных гексагональной оси. Стрелки указывают направления спинов.

$$\chi = \mu^2 v_c^{-2} (A_1 + c r_1^2)^{-1}, \quad r_1^2 = -\frac{A_4}{4B + D}. \quad (2)$$

В рамках теории Ландау  $A_4 = a(T - \Theta) < 0$ ,  $a > 0$ . Поскольку в магнитном поле температура фазового перехода в  $\text{YMnO}_3$  повышается (см. рис. 1), коэффициент  $c < 0$  [8]. Экспериментально измеренная величина  $\chi' = d\chi/dT$  отрицательна и  $\chi'(T)$  имеет такую же S-образную форму, как и зависимость  $\epsilon(T)$  [3].

Легко убедиться в том, что магнитная восприимчивость (2) с зависящим от температуры коэффициентом  $A_4$  приводит к монотонности функции  $\chi'(T)$ . Дальнейшим шагом в анализе было предположение, что коэффициент  $D$  в инвариантах четвертого порядка в (1) зависит линейно от температуры, оставаясь отрицательным при всех  $T < T_N$ :  $D = -d + \beta T$  ( $d > 0$ ,  $\beta > 0$  или  $\beta < 0$ ). Учет такой зависимости  $D(T)$  в случае  $\beta > 0$  не нарушает монотонности  $\chi'(T)$ , а в случае  $\beta < 0$  может привести лишь в появлению одного экстремума. Экспериментальная же зависимость показывает, что таких экстремумов должно было бы быть два, в предположении, что кристалл сохраняет магнитную конфигурацию  $\alpha$  в интервале  $0 \leq T \leq T_N$ . Не удается получить наблюдаемую немонотонность  $\chi'(T)$  и при учете более высоких степеней разложения в потенциале (1).

Поэтому высказывается предположение, что аномалии зависимостей  $\chi'(T)$  и  $\epsilon(T)$  связаны с происходящим в  $\text{YMnO}_3$  фазовым переходом между указанными выше магнитными конфигурациями 1а, 1б, 2. Анализ показывает, что переходы между ними являются переходами первого рода. Резкое изменение диэлектрической проницаемости в отсутствие магнитного поля (рис. 1) и аналогичное изменение тангенса угла диэлектрических потерь [3] свидетельствуют в пользу фазового перехода первого рода.

Переход между состояниями 1а и 1б возможен при изменении знака постоянной  $D$  в (1). Вблизи  $T_N$  энергии этих состояний следующие:

$$\Phi_{1a} = -\frac{A_4^2}{4B + D}, \quad \Phi_{1b} = -\frac{A_4^2}{4B}, \quad (3)$$

так как  $D < 0$ , то  $\Phi_{1a} < \Phi_{1b}$ . Это означает, что системе невыгодно перейти из парамагнитного состояния в состояние 1б, т.е. фаза 1б не может предшествовать низкотемпературной фазе 1а.

Конфигурация 1а может предшествовать состоянию 2, если коэффициент  $A_3$  в (1) при температуре Нееля меняет знак,  $A_3 = b(T - T_N)$ ,  $b > 0$ . Состояние 2, т.е. конфигурация  $\beta$ ,

устойчиво при всех  $T < T_N$ . Однако при  $T < \Theta < T_N$  становится отрицательным  $A_4$  и возникает равновесное состояние 1а (конфигурация  $\alpha$ ), энергия которого ниже некоторой температуры  $T_n \leq \Theta$  становится меньше энергии  $\beta$ -конфигурации. Поскольку конфигурация  $\beta$  не теряет устойчивости, левая граница температурного гистерезиса может быть сильно затянута, а правая граница равна температуре  $\Theta$ , где теряет устойчивость конфигурация  $\alpha$ .

Согласно высказанному предположению о конфигурационном магнитном переходе, кривая 1 (рис. 1) соответствует  $\alpha$ -конфигурации, а кривая 2 —  $\beta$ -конфигурации.

Изменение  $\epsilon$  при антиферромагнитном упорядочении обусловлено обменным МЭ взаимодействием [4] с энергией

$$\Phi_{me} = \frac{1}{2} \gamma_1 P^2 (r_1^2 + r_2^2) + \frac{1}{2} \gamma_2 P^2 (g_1^2 + g_2^2), \quad (4)$$

где  $P$  — электрическая поляризация. Диэлектрическая восприимчивость  $\chi_e$  в феноменологической теории равна  $\chi_e^{-1} = \partial^2 \Phi / \partial P^2$ , где  $\Phi = \Phi_e(P) + \Phi_{me}$ ,  $\Phi_e(P)$  — термодинамический потенциал сегнетоэлектрической подсистемы в виде разложения по степеням  $P^2$ . Учитывая малость МЭ энергии (4), диэлектрическую постоянную  $\epsilon_{1,2}$  в антиферромагнитных фазах 1 и 2 можно представить в следующем виде:

$$\epsilon_i(T) = \epsilon_0 + (\epsilon_0 - 1)^2 \Gamma_i (T_i - T), \quad i = 1, 2. \quad (5)$$

$$T_1 = \Theta, \quad T_2 = T_N,$$

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma_1 a}{2\pi(4B + D)}, \quad \Gamma_2 = \frac{\gamma_2 b}{2\pi(4B_1 + D_1)}.$$

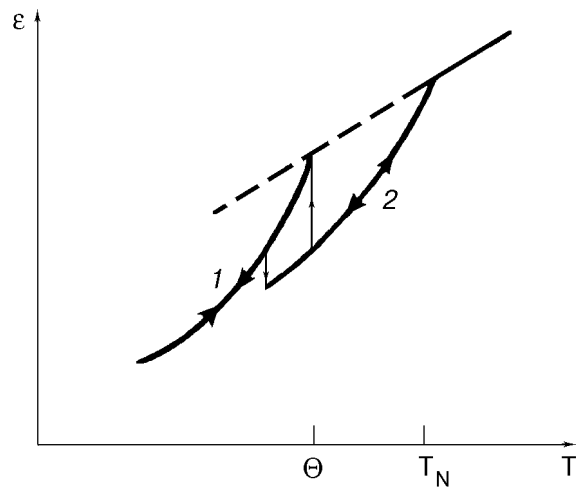


Рис. 3. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости (теория) при нагреве и охлаждении

Здесь  $\epsilon_0 = \epsilon_0(T)$  — диэлектрическая проницаемость в парамагнитной фазе (пунктирная прямая на рис. 1).

Диэлектрическая проницаемость при фазовом переходе первого рода должна иметь температурный гистерезис, качественно показанный на рис. 3. Подобный вид будет иметь также зависимость  $\chi(T)$ . Правой границе гистерезиса соответствует  $T = \Theta$ , при этом, как видно из формулы (5),  $\epsilon = \epsilon_0$ , т.е. значение  $\epsilon$  лежит на прямой  $\epsilon_0(T)$ , экстраполированной в область температур  $T < T_N$ .левой границей гистерезиса может быть как температура  $T_n$ , где энергии фаз сравниваются, так и более низкая температура, поскольку фаза 2 не теряет устойчивости.

Экспериментальная кривая  $\epsilon(T)$  в отсутствие магнитного поля (светлые точки) соответствует зависимости  $\epsilon(T)$  на рис. 3, полученной при нагреве. Значение температуры  $\Theta$ , при которой  $\epsilon = \epsilon_0$ , равно 55 К. Зависимость  $\epsilon_0(T)$  линейна,  $\epsilon_0(T) = \lambda + \nu T$ , где  $\lambda = 13,6$ ;  $\nu = 7,7 \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$  (рис. 1). Температура Нееля  $T_N \approx 75$  К. Используя экспериментальные данные и формулу (5), получаем следующие оценочные величины постоянных МЭ взаимодействия:  $\Gamma_1 \approx -2 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$ ,  $\Gamma_2 \approx -9 \cdot 10^{-5}$  град $^{-1}$ .

Итак, предполагается, что немонотонное температурное поведение диэлектрической проницаемости  $\text{YMnO}_3$  в антиферромагнитном состоянии является следствием фазового перехода первого рода между магнитными конфигурациями  $\beta$  и  $\alpha$ .

Переход из  $\beta$ - в  $\alpha$ -конфигурацию при понижении температуры наблюдался методом нейтронографии в гексагональном  $\text{HoMnO}_3$  [9]. В  $\text{YMnO}_3$  нейтронографические измерения проведены лишь при 4,2 К. Подобные измерения в интервале температур 55–80 К, где предполагается существование магнитной

конфигурации  $\beta$ , могли бы быть проверкой высказанной гипотезы.

Заметим, что, поскольку магнитное поле размывает температурный фазовый переход, аномалии магнитных характеристик, требующих для их определения приложения магнитного поля, менее выражены, чем аномалия диэлектрической постоянной, измеренной в отсутствие магнитного поля. В этой ситуации МЭ измерения могут быть предпочтительнее для изучения магнитных свойств, чем собственно магнитные измерения.

1. F. Bertaut, F. Forrat, and P. Farg, *C. R. Acad. Sci.* **256**, 1958 (1963).
2. В. А. Боков, Г. А. Смоленский, С. А. Кижаяев, И. Е. Мыльникова, *ФТТ* **5**, 3607 (1963).
3. Z. J. Haang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, *Phys. Rev.* **B56**, 2623 (1997).
4. Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982).
5. G. A. Samara and P. M. Richards, *Phys. Rev.* **B14**, 5073 (1976).
6. F. Bertaut, G. Buisson, A. Delapabne, M. Mercier, R. Pauthenet, and S. Quezel, *Theses of Intern. Conf. on Magnetism*, Nottingham, 2 (1964).
7. Г. М. Недлин, *ФТТ* **6**, 2708 (1964).
8. А. С. Боровик-Романов, *Антиферромагнетизм и ферриты*, Изд-во АН СССР, Москва (1962).
9. W. C. Koehler, H. L. Yakel, E. Q. Wollan, and J. W. Cable, *Phys. Lett.* **9**, 93 (1964).

## On anomaly of dielectric constant of $\text{YMnO}_3$ in antiferromagnetic phase

I. E. Chupis

It is suggested that in  $\text{YMnO}_3$  the triangular antiferromagnetic structure  $\beta$  precedes the  $\alpha$ -type triangular antiferromagnetic structure found by neutron diffraction studies at 4.2 K. The anomalous behavior of the dielectric constant observed experimentally below the Neel temperature is attributed to the phase transition between  $\alpha$ - and  $\beta$ -magnetic structure.