

## Обнаружение переключения спонтанной электрической поляризации в мультиферроике $\text{DyMnO}_3$

Е. В. Милов, А. М. Кадомцева<sup>1)</sup>, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов, В. Ю. Иванов<sup>+</sup>, А. А. Мухин<sup>+</sup>, А. М. Балбашов\*

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

<sup>+</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

\*Московский энергетический институт, 105835 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 апреля 2007 г.

В мультиферроике  $\text{DyMnO}_3$ , обладающем модулированной магнитной структурой, на основе измерения петель диэлектрического гистерезиса обнаружено переключение спонтанной электрической поляризации ( $P||c$ -оси) вблизи перехода в сегнетоэлектрическое состояние ( $T < T_{FE} \sim 20$  К). Установлено, что величина коэрцитивного поля сильно возрастает с понижением температуры (до 2.6 кВ/мм при 17.6 К). Получено хорошее согласие величины спонтанной поляризации с результатами проведенных пироэлектрических измерений. В температурных зависимостях спонтанной поляризации  $P_c$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$  и магнитной восприимчивости  $\chi_b$  обнаружены также аномалии при  $T \sim 6$  К, связанные с антиферромагнитным упорядочением ионов  $\text{Dy}^{3+}$ .

PACS: 75.80.+q

**Введение.** Последние годы резко возрос интерес к поиску и исследованию новых мультиферроиков с усиленной магнитоэлектрической связью [1, 2]. Помимо традиционных материалов, в которых электрическое и магнитное упорядочения происходят независимо и разнесены достаточно большим температурным интервалом (например,  $\text{BiFeO}_3$ , манганиты с гексагональной структурой  $\text{RMnO}_3$ ,  $R = \text{Y}$ ,  $\text{Ho-Lu}$  и др.), внимание привлекли редкоземельные манганиты  $\text{RMnO}_3$  орторомбической симметрии ( $Pbnm$ ) со структурой перовскита, в которых электрическое упорядочение происходит под влиянием магнитного порядка (несобственное сегнетоэлектрическое упорядочение) [3]. В этих соединениях сегнетоэлектричество возникает при образовании модулированных низкосимметричных (циклоидальных) магнитных структур. Так, согласно нейтронографическим данным [4, 5], в  $\text{TbMnO}_3$  при  $T < T_N = 41$  К возникает продольная синусоидальная спиновая волна с волновым вектором  $\mathbf{k}||b$ -оси, которая затем при  $T_{FE} \sim 28$  К переходит в циклоидальную магнитную структуру, что сопровождается появлением спонтанной электрической поляризации  $\mathbf{P}$  вдоль оси  $c$ . Аналогичная картина наблюдается и в  $\text{DyMnO}_3$ , где электрическая поляризация возникает вдоль оси  $c$  при температуре  $T_{FE} \sim 20$  К [6].

Такая модулированная спиновая структура создает за счет неоднородного магнитоэлектрического

взаимодействия вида [7]  $\Phi_{me} = -a_x P_x (A_x \partial A_y / \partial y - A_y \partial A_x / \partial y) - a_z P_z (A_z \partial A_y / \partial y - A_y \partial A_z / \partial y)$ , где  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  – компоненты вектора антиферромагнетизма Mn-подсистемы  $\mathbf{A}$ , эффективное электрическое поле, которое индуцирует электрическую поляризацию в направлении, перпендикулярном направлению волнового вектора  $\mathbf{k}$  и нормали  $\mathbf{e}$  к плоскости вращения спинов Mn в спиральной структуре:  $\mathbf{P} \sim [\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}]$  [8]. Поэтому в таких системах можно управлять электрической поляризацией с помощью магнитного поля и, в частности, вызывать ее переориентацию [3, 6].

Возникновение модулированных магнитных структур, сопровождающихся появлением спонтанной электрической поляризации, существенным образом зависит от ионного радиуса редкоземельного иона и наблюдается для манганитов  $\text{RMnO}_3$  только с малым ионным радиусом ( $R = \text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ) [9, 10] или в замещенных составах, например,  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  [11]. Указанные манганиты, обнаруживающие магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения, принадлежат к семейству мультиферроиков и проявляют очень интересные свойства и богатые магнитоэлектрические фазовые диаграммы [12]. Однако многие вопросы сегнетоэлектрического поведения этих мультиферроиков нуждаются в более детальной проработке. В частности, в них до сих пор не наблюдалось переключения спонтанной поляризации и петли сегнетоэлектрического гистерезиса вдоль оси  $c$ . Восполнение этого пробела на примере  $\text{DyMnO}_3$  было одной из целей данного исследования.

<sup>1)</sup>e-mail: Kadomts@plms.phys.msu.ru

**Методика эксперимента.** В работе проводилось комплексное исследование различных свойств монокристалла  $\text{DyMnO}_3$  в статических магнитных полях до 15 кЭ, а также в электрических полях до 40 кВ/см. Монокристаллы орторомбического перовскита  $\text{DyMnO}_3$  выращены методом зонной плавки с оптическим нагревом в воздушной атмосфере. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллы были однофазными с параметрами решетки  $a = 5.279$ ,  $b = 5.836$ ,  $c = 7.3775$ . Кривые намагничивания кристалла измерялись на вибрационном магнетометре в статических магнитных полях до 15 кЭ. Измерение диэлектрической постоянной проводилось с помощью RLC-метра на частоте 1 МГц вдоль  $c$ -оси кристалла в диапазоне температур от 4.3 до 60 К.

Величина электрической поляризации определялась по значению поверхностного заряда, возникающего при изменении температуры или намагничивании кристалла. На образец наносились электроды из проводящей серебряной пасты. Пирозффект измерялся квазистатическим методом путем регистрации временной зависимости тока, протекающего в замкнутой цепи образца при его нагревании. Предварительно образец подвергался монодоменизации путем охлаждения ниже точки сегнетоэлектрического фазового перехода ( $\sim 20$  К) в постоянном электрическом поле. В процессе монодоменизации также измерялся ток в цепи образца, что давало возможность сравнить пирозффект при прямом и обратном температурном ходе. Температурная зависимость спонтанной поляризации определялась путем интегрирования временной зависимости пиротока. Использование электрометрического вольтметра типа В7-45 в режиме измерения заряда позволяло непосредственно измерять изменение поверхностного заряда, по которому рассчитывалась поляризация. Оба метода измерений (пиротока и заряда) давали количественно согласующиеся результаты. Петли диэлектрического гистерезиса измерялись на частоте 0.1 Гц в синусоидальном переменном электрическом поле амплитудой до 4 кВ/мм. Во избежание электрического пробоя (разность потенциалов электродов достигала 4 кВ) грани образца изолировались кремнийорганическим компаундом.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** На рис.1 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости, а на вставке – кривые намагничивания монокристалла  $\text{DyMnO}_3$  вдоль различных кристаллографических направлений при температуре 4.2 К. Как видно из рис.1,  $\text{DyMnO}_3$  обладает большой магнитокристаллической анизотропией, причем наибольшая восприимчивость

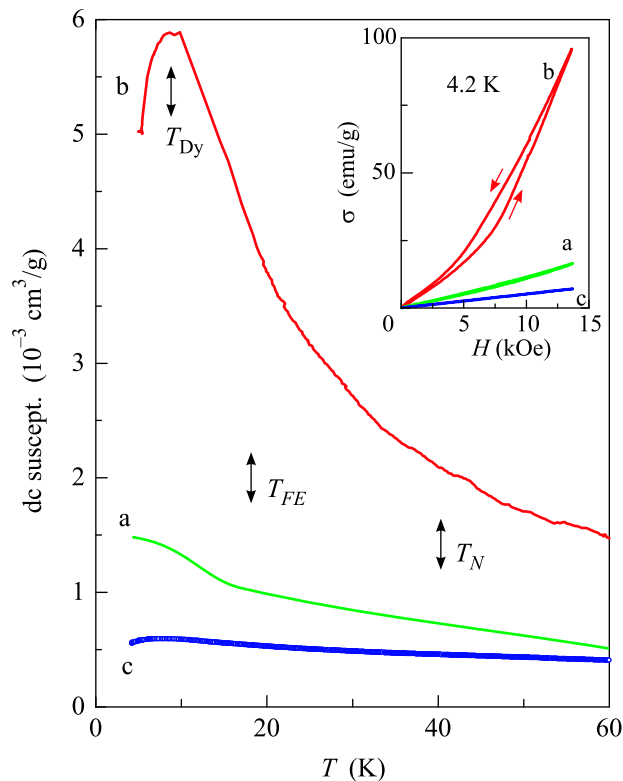


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристалла  $\text{DyMnO}_3$ , измеренной в поле  $H \approx 4$  кЭ вдоль кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ . На вставке – полевые зависимости намагниченности при  $T = 4.2$  К. Стрелками обозначены температуры фазовых переходов из парамагнитного состояния в антиферромагнитное с синусоидальной несоизмеримой структурой ( $T_N$ ), сегнетоэлектрическое ( $T_{FE}$ ) и антиферромагнитное упорядочение ионов Dy ( $T_{Dy}$ )

наблюдается вдоль оси  $b$ . Отсутствие спонтанного магнитного момента и остаточной намагниченности указывает на чистое антиферромагнитное состояние. Как отмечалось в [9], ниже  $T_N = 39$  К  $\text{DyMnO}_3$  обнаруживает несоизмеримую спиновую структуру, соответствующую синусоидальному антиферромагнитному упорядочению. При  $T_{FE} \sim 20$  К в согласии с [6] мы наблюдали резкую аномалию диэлектрической постоянной вдоль оси  $c$ , которая ассоциируется с возникновением сегнетоэлектрического упорядочения, возникающего при переходе от синусоидальной структуры к циклоидальной (рис.2). Наконец, в районе 6–8 К наблюдались максимум на температурной зависимости восприимчивости вдоль оси  $b$  (рис.1) и резкое уменьшение диэлектрической проницаемости (рис.2), соответствующие возникновению антиферромагнитного упорядочения диспрозиевой подсистемы. (Первые два фазовых перехода на температурных зависимостях магнитной восприимчивости в явном виде не проявляются.)

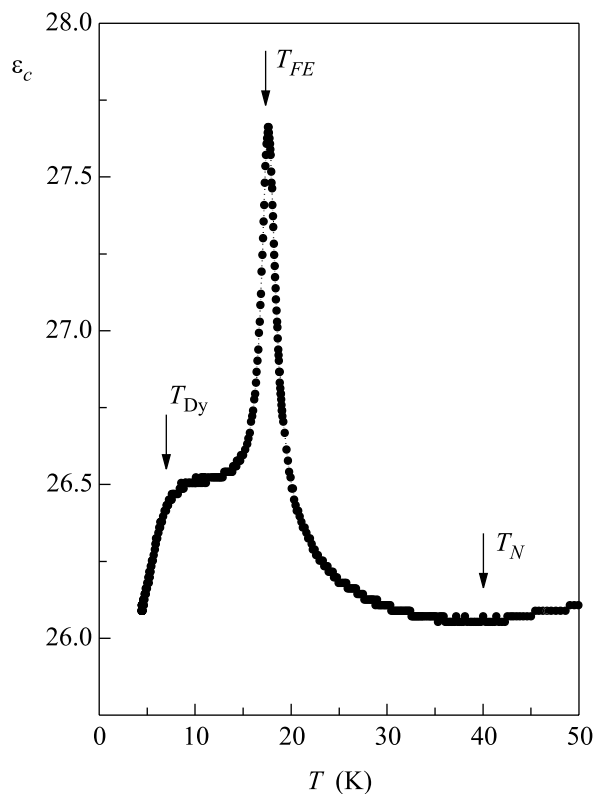


Рис.2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\text{DyMnO}_3$ , измеренные на частоте 1 МГц вдоль оси  $c$

Как показано в работе [12], спонтанная электрическая поляризация в  $\text{DyMnO}_3$  направлена вдоль оси  $c$  кристалла, однако о переключении поляризации электрическим полем вдоль этого направления не сообщалось. В настоящей работе проводилось исследование зависимости поляризации от величины и знака электрического поля, в котором охлаждался образец от температур выше  $T_N \sim 40$  К. Как видно из рис.3, при возрастании температуры электрическая поляризация при всех значениях поля предварительной монодоменизации уменьшается, обращаясь в нуль вблизи  $T_{FE} \sim 20$  К. Аномалия на температурной зависимости поляризации, наблюдаемая в области низких температур при  $T < 6$  К, связана, по-видимому, с упорядочением ионов  $\text{Dy}^{3+}$ . Как видно из рис.3, после охлаждения в нулевом электрическом поле пирозэффект отсутствует, а при увеличении поля предварительной монодоменизации от 0.4 до 2 кВ/см поляризация увеличивается, проявляя тенденцию к насыщению. При изменении знака монодоменирующего электрического поля поляризация также изменяет знак (на рис.3 не показано).

Для обнаружения эффекта переключения спонтанной электрической поляризации измерялись пет-

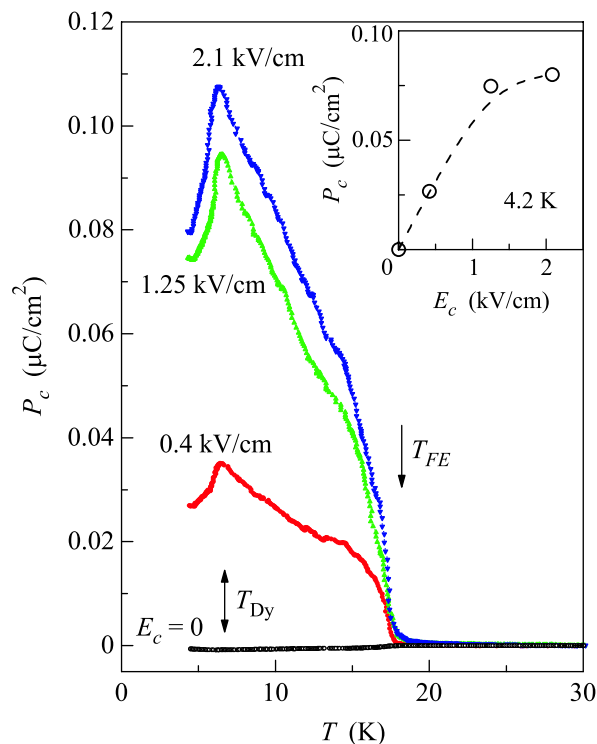


Рис.3. Температурные зависимости поляризации  $\text{DyMnO}_3$ , измеренные вдоль оси  $c$  при нагревании после охлаждения в разном электрическом поле  $E_c = V/d$  ( $V$  – напряжение,  $d$  – толщина образца). На вставке – зависимость  $P_c(E_c)$  при 4.2 К

ли диэлектрического гистерезиса  $P_c(E_c)$  на частоте 0.1 Гц вдоль оси  $c$  кристалла  $\text{DyMnO}_3$  при разных температурах (рис.4а). Перед измерениями образец охлаждался в переменном электрическом поле из параэлектрической фазы до интересующей температуры и далее регистрировалась петля гистерезиса в установленном режиме. Из представленных петель гистерезиса видно, что при температурах ниже 19 К становится заметной характерная для сегнетоэлектриков нелинейность и возникает остаточная поляризация, которая быстро возрастает при понижении температуры до 17.5 К. Одновременно в этом диапазоне температур резко повышается величина коэрцитивного поля (до 26 кВ/см при 17.6 К). При дальнейшем понижении температуры остаточная поляризация падает и уже при 15.8 К, как видно из рис.4, переключение поляризации практически не наблюдается. Такое поведение может быть связано с резким ростом коэрцитивного поля, приводящим к невозможности переключения поляризации в полях порядка 40 кВ/см. Эта особенность сегнетоэлектрической доменной структуры, по-видимому, тесно связана с циклоидальной магнитной структурой кристал-

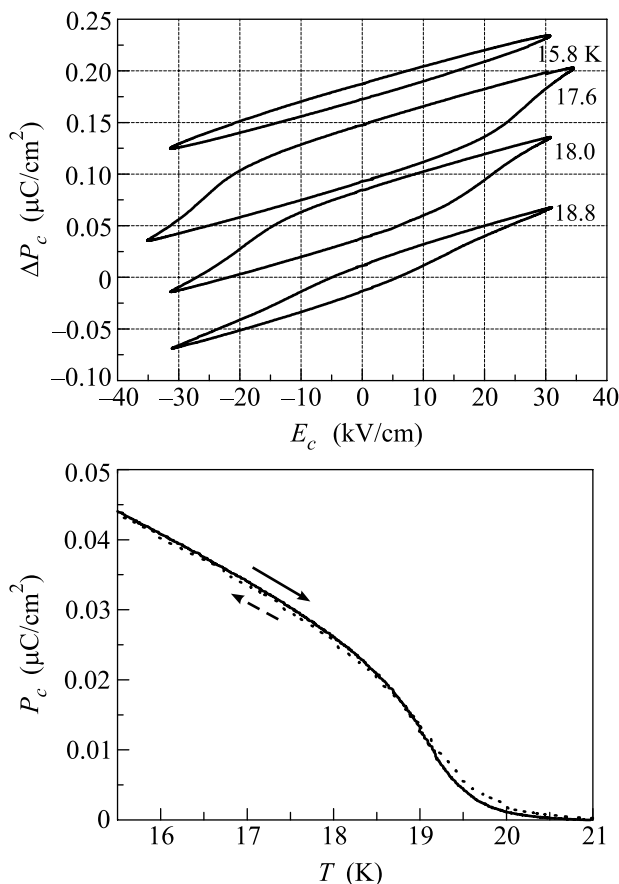


Рис.4. Петли диэлектрического гистерезиса (а) и температурная зависимость поляризации (б) вдоль оси  $c$  кристалла  $\text{DyMnO}_3$  вблизи температуры перехода в сегнетоэлектрическое состояние. Для наглядности петли смещены относительно друг друга на величину, кратную  $0.06 \text{ мкКи/см}^2$ . Температурная зависимость поляризации получена при охлаждении в электрическом поле  $E = 4 \text{ кВ/см}$  (пунктирная кривая) и при последующем нагревании в нулевом электрическом поле (сплошная кривая)

ла. В частности, отметим, что положительному и отрицательному направлениям спонтанной электрической поляризации вдоль оси  $c$  соответствуют также два возможных направления вращения спинов в  $bc$ -плоскости в циклоиде: по часовой и против часовой стрелки вокруг оси  $a$ . Таким образом, реполяризация образца в электрическом поле вдоль оси  $c$  также должна сопровождаться соответствующей перестройкой направления вращения спинов в циклоиде, что и обуславливает высокую коэрцитивность электрической подсистемы.

На рис.4б приведена температурная зависимость спонтанной поляризации монокристалла  $\text{DyMnO}_3$  вдоль оси  $c$  вблизи  $T_{FE}$ , полученная по данным квазистатических пирозлектрических измерений

при охлаждении в электрическом поле  $E = 4 \text{ кВ/см}$  (пунктирная кривая) и при последующем нагревании в нулевом электрическом поле (сплошная кривая). Скорость охлаждения и нагревания была выбрана достаточно низкой ( $0.1 \text{ К/с}$ ) с целью избежать больших градиентов температуры в области образца и измерительной термопары и достигнуть необходимой точности измерения температуры. Видно, что кривые, соответствующие прямому и обратному температурному ходу, практически совпадают, температурного гистерезиса не наблюдается. Сравнение величины спонтанной поляризации, полученной из пирозлектрических измерений, и остаточной поляризации, полученной из петель гистерезиса, демонстрирует совпадение этих величин с ошибкой, не превышающей 5% при температуре 17.6 К (см. рис.4а и б).

Интересно, что для перпендикулярного направления электрической поляризации, а именно вдоль оси  $a$  ( $P_a$ ), которое индуцируется магнитным полем  $H \parallel b$ , петли диэлектрического гистерезиса  $P_a(E_a)$ , измеренные в [12], показывают существенно меньшую величину гистерезиса, в частности, полем  $\sim 20 \text{ кВ/см}$  достаточно для реполяризации образца в этом направлении даже при 4.2 К, в то время как для изменения знака поляризации вдоль оси  $c$  при 4.2 К требуются существенно большие поля. Это, очевидно, связано с меньшей коэрцитивностью индуцированной магнитным полем  $H \parallel b$  электрической ( $P_a$ ) и связанной с ней циклоидальной магнитной структур с вращением спинов в  $ab$ -плоскости.

Таким образом, проведенные в работе комплексные исследования мультиферроика  $\text{DyMnO}_3$  позволили обнаружить переключение спонтанной поляризации электрическим полем вблизи температуры перехода в сегнетоэлектрическое состояние и выявить сильное возрастание коэрцитивного поля с понижением температуры. Аномалии, обнаруженные при антиферромагнитном упорядочении ионов  $\text{Dy}^{3+}$  при  $T \sim 6 \text{ К}$  в температурных зависимостях спонтанной поляризации  $P_c$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$ , а также магнитной восприимчивости  $\chi_b$ , свидетельствуют о заметном вкладе редкоземельной подсистемы не только в магнитные, но и в электрические свойства.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований гранты # 07-02-00580, # 06-02-17514, # 04-02-81046-Bel2004.

1. M. Feibig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
2. D. I. Khomskii, JMMM **306**, 1 (2006).

3. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., Nature **426**, 55 (2003).
4. S. Quezel, R. Tcheou, J. Rossat-Mignod et al., Physika B & C **86-88B**, 916 (1977).
5. M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 087206 (2005).
6. T. Goto, T. Kimura, G. Lawes et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 257201 (2004).
7. A. Pimenov, A. Loidl, A. A. Mukhin et al., Nature Physics **2**, 97 (2006).
8. M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006).
9. T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani et al., Phys. Rev. B **68**, 060403(R) (2003) .
10. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 22 (2005).
11. V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, V. D. Travkin et al., JMMM **300**, e130 (2006).
12. T. Kimura, G. Lawes, T. Goto et al., Phys. Rev. B **71**, 224425 (2005).