

# Магнитоэлектрические взаимодействия и фазовые переходы в новом классе мультиферроиков с несобственной электрической поляризацией

А. К. Звездин<sup>+\*1)</sup>, А. А. Мухин<sup>+1)</sup>

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

\*Fondazione ISI, 10133 Torino, Italy

Поступила в редакцию 31 июля 2008 г.

Выполнен симметричный анализ магнитоэлектрических взаимодействий в редкоземельных ортоферритах и ортохромитах. Показано, что симметрия допускает появление в них спонтанной или индуцированной магнитным полем электрической поляризации в области антиферромагнитного (центросимметричного) упорядочения редкоземельных ионов. Проанализировано поведение электрической поляризации при метамагнитных и спин-переориентационных переходах в  $\text{DyCrO}_3$  и  $\text{TbFeO}_3$ , которая имеет ряд ярких аномалий и свидетельствует о сильной чувствительности магнитоэлектрических свойств подобных магнетиков к антиферромагнитному состоянию редкоземельной подсистемы и ориентации спинов  $d$  ионов.

PACS: 75.80+q

В последние годы активно изучаются антиферромагнитные материалы ( $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{RMnO}_3$ ,  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и др.), обладающие мультиферроидными свойствами [1–5]. При этом главное внимание уделяется  $d$ -подсистеме ионов (Fe, Mn), которая в этих материалах имеет определяющее значение для их магнитоэлектрических свойств, в то время как редкоземельные ионы играют второстепенную, хотя и тоже важную, роль. Интересны в этом смысле “обратные” материалы, в которых роли  $d$ - и  $f$ -ионов меняются местами. В данном контексте обращают на себя внимание редкоземельные ромбические антиферромагнетики, ортоферриты и ортохромиты [6, 7], в которых  $d$ -подрешетка является центрально-симметричной, то есть неактивной в отношении линейных магнитоэлектрических взаимодействий, а редкоземельная подрешетка может упорядочиваться в центро-асимметричные моды (большинство из них имеет анапольный характер [8]) и потому могущие обладать электрической поляризацией. Этот новый класс мультиферроиков обладает весьма интересными электрическими и магнитными свойствами, в особенности метамагнитными переходами в доступных магнитных (и, возможно, электрических) полях (см., например, [9–11]), которые переключают редкоземельную подсистему между различными магнитоэлектрически активными и неактивными модами. Магнитная подрешетка  $d$ -ионов,

разумеется, активно участвует в этой игре, создавая, в частности, в ряде случаев спонтанную электрическую поляризацию редкоземельной подсистемы. Все это делает редкоземельные ортоферриты и ортохромиты весьма перспективными объектами для изучения проблемы магнитоэлектрических взаимодействий и перекрестных эффектов в мультиферроиках.

В настоящем кратком письме в редакцию сообщается о некоторых новых магнитоэлектрических эффектах, существование которых допускается симметрией и известными данными о магнитных взаимодействиях в вышеупомянутых материалах.

1. Редкоземельные ортоферриты  $\text{RFeO}_3$  (ортохромиты  $\text{RCrO}_3$ ) имеют искаженную структуру перовскита (центросимметричная пространственная группа  $D_{2h}^{16} - Pbnm$ ) и содержат четыре формульные единицы на элементарную кристаллическую ячейку [6]. Поскольку магнитная элементарная ячейка совпадает с кристаллической, то магнитную структуру можно характеризовать четырьмя магнитными подрешетками  $d$  подсистемы  $\mathbf{M}_i$  ( $i = 1 \dots 4$ ) и четырьмя редкоземельными подрешетками  $\mathbf{m}_j$  ( $j = 1 \dots 4$ ). При этом для анализа макроскопических симметричных свойств кристалла достаточно ограничиться группой  $\tilde{D}_{2h}^{16}$ , где трансляции на целый период решетки являются тождественным преобразованием. Под действием элементов группы  $\tilde{D}_{2h}^{16}$  ( $E, I, \tilde{2}_x, \tilde{2}_y, \tilde{2}_z, \tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z$ ) происходят перестановки магнитных ионов и преобразования друг через друга компонент их магнитных моментов  $\mathbf{M}_i$  и  $\mathbf{m}_j$ , которые образуют базис

<sup>1)</sup>e-mail: mukhin@ran.gpi.ru, zvezdin@gmail.com

Неприводимые представления группы  $\tilde{D}_{2h}^{16}$  и трансформационные свойства нормальных мод (базисных векторов) спинов  $Fe^{3+}$  и  $R^{3+}$ , вектора электрической поляризации  $\mathbf{P}$  и произведений нормальных мод спинов  $Fe^{3+}$  и  $R^{3+}$

$\Gamma_\alpha$	Базисные векторы спинов $Fe^{3+}$	Базисные векторы спинов $R^{3+}$	Электрическая поляризация $P_i$	Произведения нормальных мод спинов $Fe^{3+}$ и $R^{3+}$
$\Gamma_1$	$A_x, G_y, C_z$	$c_z$		
$\Gamma_2$	$F_x, C_y, G_z$	$f_x, c_y$		
$\Gamma_3$	$C_x, F_y, A_z$	$c_x, f_y$		
$\Gamma_4$	$G_x, A_y, F_z$	$f_z$		
$\Gamma_5$		$g_x, a_y$		
$\Gamma_6$		$a_z$	$P_x$	$F_x g_x, F_x a_y, G_z g_x, G_z a_y, F_y a_x, F_y g_y, G_x g_z, F_z g_z, G_y a_z, A_x a_z, C_z a_z, C_y g_x, C_y a_y, C_x a_x, C_x g_y, A_z a_x, A_z g_y, A_y g_z$
$\Gamma_7$		$g_z$	$P_y$	$F_y g_x, F_y a_y, F_x a_x, F_x g_y, G_z a_x, G_z g_y, G_x a_z, F_z a_z, G_y g_z, A_x g_z, C_z g_z, C_x g_x, C_x a_y, A_z g_x, A_z g_y, C_y a_x, C_y a_y, A_y a_z$
$\Gamma_8$		$a_x, g_y$	$P_z$	$G_x g_x, G_x a_y, F_z g_x, F_z a_y, F_y g_z, G_y a_x, G_y g_y, F_x g_z, G_z g_z, A_x a_x, A_x g_y, C_z a_x, C_z g_y, C_y g_z, C_x g_z, A_z g_z, A_y g_x, A_y a_y$

приводимого представления этой группы, а симметричные комбинации  $\mathbf{M}_i$  и  $\mathbf{m}_j$  (нормальные моды)

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F} &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \\
 \mathbf{G} &= \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \\
 \mathbf{A} &= \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \\
 \mathbf{C} &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \\
 \mathbf{f} &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4, \\
 \mathbf{g} &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4, \\
 \mathbf{a} &= \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4, \\
 \mathbf{c} &= \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3 - \mathbf{m}_4,
 \end{aligned} \tag{1}$$

преобразуются по неприводимым представлениям  $\Gamma_\alpha$  ( $\alpha = 1 \dots 8$ ) данной группы, которые приведены в таблице. Магнитные структуры  $d$ - и  $R$ -подсистем с отличными от нуля определенными компонентами базисных векторов (1) удобно характеризовать с помощью неприводимых представлений группы  $\tilde{D}_{2h}^{15}$ , по которым они преобразуются и которые соответствуют определенным магнитным группам [9–11]. Первые четыре представления  $\Gamma_1 - \Gamma_4$  в таблице соответствуют центросимметричным магнитным структурам, по которым могут упорядочиваться спины как  $d$ -, так и  $R$ -подсистем, а остальные представления  $\Gamma_5 - \Gamma_8$  – центро-асимметричным структурам, с которыми может быть связано упорядочение только спинов редкоземельных ионов, занимающих нецентросимметричные позиции. Заметим, что  $T$ -нечетные моды  $g_z, a_z, g_y, a_x$  являются анапольными. Два последних столбца таблицы характеризуют трансформационные свойства компонент вектора электрической

поляризации  $\mathbf{P}$  и произведений нормальных мод спинов  $d$ - и  $R$ -подсистем, которые определяют магнитоэлектрические взаимодействия в системе. Произведения соответствующих величин, относящихся к одному и тому же представлению, являются инвариантом, преобразующимся по единичному представлению группы  $\tilde{D}_{2h}^{16}$   $\Gamma_1$ , что позволяет сразу получить вид магнитоэлектрического взаимодействия в кристалле:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{ME} &= -P_x(\alpha_{xxx} F_x g_x + \alpha_{xxy} F_x a_y + \dots) - \\
 &- P_y(\alpha_{yyx} F_y g_x + \alpha_{yyy} F_y a_y + \dots) - \\
 &- P_z(\alpha_{zxx} G_x g_x + \alpha_{zxy} G_x a_y + \dots), \tag{2}
 \end{aligned}$$

где приведено лишь ограниченное число магнитоэлектрических слагаемых, так как остальные легко добавить с помощью таблицы,  $\alpha_{ijk}$  – магнитоэлектрические константы.

2. Важным следствием такого магнитоэлектрического взаимодействия является появление в определенных фазах спонтанной электрической поляризации при упорядочении редкоземельных ионов, а также трансформация поляризации при индуцированных магнитным полем фазовых переходах в  $R$ - и  $d$ -подсистемах. Ниже мы рассмотрим эти явления более подробно на примере ортохромита  $DyCrO_3$ , магнитные свойства которого достаточно хорошо изучены [12, 13]. В этом соединении спины ионов  $Cr^{3+}$  при всех температурах ниже точки Нееля  $T_{N1} \approx 142$  К имеют слабоферромагнитную структуру  $\Gamma_2(G_z F_x)$ . Спины ионов  $Dy^{3+}$  при высоких температурах  $T > T_{N2} \approx 2$  К находятся в парамагнитном состоянии

и подмагничены за счет Ду-Сг-взаимодействия (мода  $f_x c_y$ ), а при  $T < T_{N2}$  они антиферромагнитно упорядочиваются в  $ab$ -плоскости по моде  $\Gamma_{25}(f_x c_y g_x a_y)$ . При низких температурах ( $T < 50$  К) для описания ионов  $Dy^{3+}$  достаточно ограничиться однодублетным приближением и рассматривать их как изинговские ионы с осью анизотропии  $\mathbf{n}_i = (\cos \alpha, \pm \sin \alpha, 0)$ , лежащей в  $ab$ -плоскости кристалла под углом  $+\alpha$  или  $-\alpha$  к  $a$ -оси, соответственно для подрешеток 1,2 и 3,4, где  $\alpha \approx 63^\circ$ , а величина магнитного момента составляет  $\mu_0 \approx 9\mu_B$ . Эффективный спин-гамильтониан ионов  $Dy^{3+}$  можно представить в виде

$$H_{\text{eff}}^i = -\mu_0[\mathbf{n}_i(\mathbf{H} + \lambda\mathbf{F} + \mathbf{H}_R^i) + bG_z]\sigma_{\xi i}, \quad (3)$$

где  $\sigma_{\xi i}$  –  $\xi$ -компонента матрицы Паули основного дублета для  $i$ -го иона  $Dy^{3+}$ ;  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{G}$ , соответственно, безразмерные векторы ферро- и антиферромагнетизма Сг – подсистемы (малыми компонентами остальных двух векторов антиферромагнетизма  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{C}$  здесь, как обычно, пренебрегается);  $\lambda$  и  $b$  – соответственно константы изотропного и анизотропного обмена Ду-Сг,  $\mathbf{H}_R^i$  – эффективное поле, действующее на  $i$ -й ион со стороны других ионов  $Dy^{3+}$ . В (3) опущена для простоты поправка, обусловленная сдвигом вниз центра тяжести основного дублета за счет примешивания возбужденных состояний (аналог парамагнетизма Ван Флека), которую можно учесть перенормировкой соответствующих параметров термодинамического потенциала Сг-подсистемы (главным образом констант анизотропии).

**3.** Для анализа магнитоэлектрических явлений при фазовых переходах в  $DyCrO_3$  мы воспользуемся термодинамическим потенциалом неравновесного состояния, который представим в виде [12]

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{F}, \mathbf{G}, \sigma_i, \mathbf{P}) = & \Phi_{Cr}(\mathbf{F}, \mathbf{G}) - \\ & -N[f\mu_0(\cos \alpha + (H_x + \lambda F_x) + bG_z) + \\ & + c\mu_0 \sin \alpha (H_y + \lambda F_y)] + \langle H_{R-R} \rangle - \frac{1}{4}NTk_B \times \\ & \times \sum_{i=1}^4 S(\sigma_i) + \Phi_{ME} - \mathbf{PE} + \frac{1}{2} \sum_{k=x,y,z} P_k^2/\chi_k^E, \quad (4) \end{aligned}$$

где  $\sigma_i = \langle \sigma_{\xi i} \rangle$  – среднее значение матрицы Паули основного дублета  $i$ -го иона  $Dy^{3+}$ , которое определяет относительное значение его магнитного момента вдоль изинговской оси, а их симметризованные комбинации  $f = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)/4$ ,  $g = (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)/4$ ,  $a = (\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)/4$ ,  $c = (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)/4$  характеризуют различные типы упорядочения в  $R$ -подсистеме, соответственно по представлениям  $\Gamma_2(f_x c_y)$ ,  $\Gamma_5(g_x a_y)$ ,  $\Gamma_8(g_y a_x)$  и

$\Gamma_3(f_y c_x)$ , где  $f_x = f \cos \alpha$ ,  $c_y = f \sin \alpha$  и т.д.;  $N$  – число  $R$  ионов;

$$\begin{aligned} \Phi_{Cr}(\mathbf{F}, \mathbf{G}) = & \frac{1}{2}\Lambda\mathbf{F}^2 - d_1F_xG_z - d_3F_zG_x + \\ & + \frac{1}{2}K_{ca}G_x^2 + K_{cb}G_y^2 - M_0\mathbf{F}\mathbf{H} \quad (5) \end{aligned}$$

– термодинамический потенциал Сг-подсистемы, в котором  $\Lambda$ ,  $d_{1,3}$  и  $K_{ca,cb}$  – соответственно константы изотропного, антисимметричного ( $d_1 \approx -d_3 \equiv d$ )  $d$ - $d$ -обмена и кристаллографической анизотропии,  $M_0 = Ng_{Cr}\mu_B S_{Cr}$  – намагниченность Сг-подрешеток, которые при низких температурах насыщены, и безразмерные векторы ферро- и антиферромагнетизма связаны соотношениями  $\mathbf{F}\mathbf{G} = 0$ ,  $\mathbf{F}^2 + \mathbf{G}^2 \approx 1$ ;

$$\langle H_{R-R} \rangle = -\frac{1}{2}N(\Theta_2 f^2 + \Theta_3 c^2 + \Theta_5 g^2 + \Theta_8 a^2) \quad (6)$$

– энергия  $R$ - $R$ -взаимодействия, в которой индексы при константах  $R$ - $R$ -взаимодействия  $\Theta_\alpha$  соответствуют номеру неприводимого представления ( $\Gamma_1 - \Gamma_8$ ), по которому происходит упорядочение или подмагничивание  $R$ -подсистемы;  $S(\sigma) = \ln^2 - \frac{1}{2}(1 + \sigma) \ln(1 + \sigma) - \frac{1}{2}(1 - \sigma) \ln(1 - \sigma)$  – энтропия двухуровневой системы, связанной с основным дублетом иона  $Dy^{3+}$ ;

$$\begin{aligned} \Phi_{ME} = & -P_x(\alpha_{xxx}F_xg + \alpha_{xxz}G_zg + \alpha'_{xxz}fg + \alpha_{xxx}^H H_xg + \\ & + \alpha_{xyx}F_ya + \alpha'_{xyx}ca + \alpha_{xyy}^H H_ya) - \\ & -P_y(\alpha_{yxx}F_xa + \alpha_{yzz}G_z a + \alpha'_{yxx}fa + \alpha_{yxx}^H H_xa + \\ & + \alpha_{yyx}F_yg + \alpha'_{yyx}cg + \alpha_{yyy}^H H_yg) - \\ & -P_z(\alpha_{zxx}G_xg + \alpha_{zzz}F_zg + \alpha_{zzz}^H H_zg + \alpha_{zyx}G_ya) \equiv \\ & \equiv -\mathbf{PE}_{ME} \quad (7) \end{aligned}$$

– магнитоэлектрическая часть (2) термодинамического потенциала, построенная с помощью таблицы с учетом изинговского характера основного состояния ионов  $Dy^{3+}$ , куда добавлены также дополнительные магнитоэлектрические слагаемые, связанные с  $R$ - $R$ -взаимодействием типа  $fg$ ,  $ca$  ... и зеемановским взаимодействием типа  $H_xg$ ,  $H_ya$  ..., которые легко получить из таблицы, учитывая одинаковые трансформационные свойства соответствующих величин  $(F_x, f, H_x)$ ,  $(F_y, c, H_y)$  и  $(F_z, H_z)$ ; последние два слагаемых в (4) представляют собой электрическую часть термодинамического потенциала, где  $\mathbf{E}$  – внешнее электрическое поле, а  $\hat{\chi}^E$  – электрическая восприимчивость (поляризуемость).

Минимизируя (4) по  $\mathbf{F}$ , находим

$$\mathbf{F} = [\mathbf{H}_t - \mathbf{G}(\mathbf{H}_t\mathbf{G})]/\Lambda, \quad (8)$$

и исключаем его из термодинамического потенциала, где  $\mathbf{H}_t = (M_0 H_x + N\mu_0 \lambda \cos \alpha f + dG_z, M_0 H_y + N\mu_0 \lambda \sin \alpha c, M_0 H_z - dG_x)$ ; малые магнитоэлектрические поправки в  $\mathbf{H}_t$  здесь и ниже опущены.

Равновесная электрическая поляризация системы есть  $\mathbf{P} = \hat{\chi}^E(\mathbf{E} + \mathbf{E}_{ME})$ . Отсюда следует с учетом (7) и (8), что при переходе в  $\text{DyCrO}_3$  из высокотемпературного слабоферромагнитного состояния  $\Gamma_2(G_z F_x f_x c_y)$  в нецентросимметричную фазу  $\Gamma_{25}(G_z F_x f_x c_y g_x a_y)$ , когда происходит антиферромагнитное упорядочение ионов  $\text{Dy}^{3+}$  ( $g \neq 0$ ) при  $T < T_{N2}$ , возникает спонтанная электрическая поляризация вдоль оси  $a(x)$

$$P_x^0 = \chi_x^E g_0 (\bar{a}_{xxz} G_z^0 + \bar{a}'_{xxx} f_0), \quad (9)$$

где  $\bar{a}_{xxz} = a_{xxz} + a_{xxx} d/\Lambda$ ,  $\bar{a}'_{xxx} = a'_{xxx} + a_{xxx} N\mu_0 \lambda \cos \alpha/\Lambda$  – перенормированные магнитоэлектрические константы,  $G_z^0 = \pm 1$ , а температурная зависимость параметров порядка  $f_0$  и  $g_0$  редкоземельной подсистемы определяется уравнениями

$$f_0 \pm g_0 = \text{th}[(\Delta_{ex} G_z^0 + \tilde{\Theta}_2 f_0 \pm \Theta_5 g_0)/k_B T], \quad (10)$$

в которых  $2\Delta_{ex} = 2\mu_0(\lambda \cos \alpha + b)$  – расщепление основного дублета  $\text{Dy}^{3+}$  в фазе  $\Gamma_2$ ,  $\tilde{\Theta}_2 = \Theta_2 + N(\mu_0 \lambda \cos \alpha)^2/\Lambda$ . Поскольку  $g_0$  растет с понижением температуры, а  $f_0$  – падает, то первый член в (9) дает монотонно возрастающий вклад в поляризацию, а второй член – немонотонный вклад, который уменьшается при  $T \rightarrow 0$ .

4. Рассмотрим теперь поведение поляризации при метамагнитных фазовых переходах, индуцированных магнитным полем, которые ранее анализировались в работе [12]. При  $\mathbf{H}$ , лежащем в плоскости  $ab$ , ориентация вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{G}$   $\text{Cr}$ -подсистемы остается вдоль оси  $c$ , и фазовые переходы связаны с перемагничиванием подрешеток  $\text{Dy}$ -подсистемы при 5–15 кЭ, особенностью которых является двухступенчатый характер перемагничивания при  $H \parallel a$ . Термодинамический потенциал системы после минимизации по  $\mathbf{F}$  представим в виде

$$\Phi(\sigma_i, \mathbf{P}) = \Phi_0 - N(fh_x + ch_y) + \langle \tilde{H}_{R-R} \rangle - \frac{1}{4} N T k_B \sum_{i=1}^4 S(\sigma_i) + \Phi_{ME} - \mathbf{P}\mathbf{E} - \frac{1}{2} \sum_{k=x,y,z} P_k^2 / \chi_k^E, \quad (11)$$

где  $h_x = \mu_0 \cos \alpha H_x + \Delta_{ex} G_z^0$ ,  $h_y = \mu_0 \sin \alpha H_y$ , а  $\langle \tilde{H}_{R-R} \rangle$  определяется выражением (6) с перенормированными константами  $R-R$ -взаимодействия  $\tilde{\Theta}_2$  (см. выше) и  $\tilde{\Theta}_3 = \Theta_3 + N(\mu_0 \lambda \sin \alpha)^2/\Lambda$ ,  $G_z^0 = \pm 1$ . Ограничимся для простоты случаем  $T =$

0. Тогда равновесные значения  $\sigma_i$  определяются уравнениями  $\sigma_i = \text{sign}(h_x \pm h_y + h_i^R)$ , где  $h_i^R = -(4/N)\partial\langle \tilde{H}_{R-R} \rangle/\partial\sigma_i$ , а знаки  $\pm$  относятся, соответственно, к подрешеткам 1,2 и 3,4. В системе имеются следующие фазы:

а) антиферромагнитная фаза А ( $g_x a_y$ ), в которой  $\sigma_1 = \sigma_3 = -\sigma_2 = -\sigma_4 = \pm 1$  ( $g = \pm 1, f = c = a = 0$ );

б) антиферромагнитная фаза А' ( $a_x g_y$ ), в которой  $\sigma_1 = \sigma_4 = -\sigma_2 = -\sigma_3 = \pm 1$  ( $a = \pm 1, f = c = g = 0$ ), поскольку в  $\text{DyCrO}_3$  реализуется фаза А ( $g_x a_y$ ), то это накладывает ограничение  $\Theta_5 > \Theta_8$ ;

в) ферромагнитная фаза В ( $f_x c_y$ ), в которой  $\sigma_i = 1$  ( $f = 1, c = g = a = 0$ );

г) ферромагнитная фаза С ( $f_y c_x$ ), в которой  $\sigma_1 = \sigma_2 = -\sigma_3 = -\sigma_4 = 1$  ( $c = 1, f = g = a = 0$ );

д) промежуточная фаза D ( $f_x c_y c_x f_y g_x a_y a_x g_y$ ), в которой  $\sigma_1 = \sigma_2 = 1, \sigma_3 = -\sigma_4 = \pm 1$  ( $f = c = 1/2, g = -a = \pm 1/2$ ).

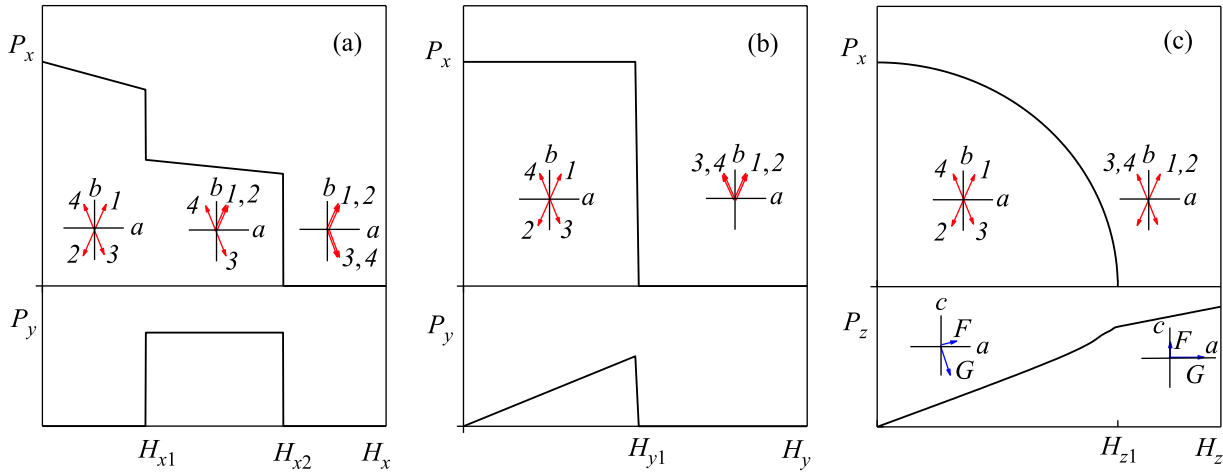
При  $H \parallel a$ -оси в  $\text{DyCrO}_3$  реализуется двухступенчатый метамагнитный переход  $A \rightarrow D \rightarrow B$  через промежуточную фазу D, поля которого  $H_{x1,2}$ , определяемые из условия равенства энергий соответствующих фаз, равны  $H_{x1,2} = H_{x0} \pm \Delta H_x$ , где  $H_{x0} = (\Theta_5 - \tilde{\Theta}_2 - 2\Delta_{ex})/2\mu_0 \cos \alpha$  и  $\Delta H_x = -(\tilde{\Theta}_2 - \tilde{\Theta}_3 - \Theta_5 + \Theta_8)/\mu_0 \cos \alpha = -(\Theta_2 + \Theta_3 - \Theta_5 + \Theta_8 + N\mu_0^2 \lambda^2 \cos 2\alpha/\Lambda)/\mu_0 \cos \alpha$ .

Условием существования такой последовательности переходов является  $\Delta H_x > 0$ , чему способствует, как было отмечено в [12], перенормировка констант  $R-R$ -взаимодействия за счет изотропного  $\text{Dy-Cr}$ -обмена и близость изинговской оси ионов  $\text{Dy}^{3+}$  к  $b$ -оси кристалла ( $\cos 2\alpha < 0$ ).

Обратимся теперь к электрической поляризации при данных переходах. Согласно (7), ее компонента  $P_z$  вдоль  $c$ -оси равна нулю, а компоненты  $P_{x,y}$  по  $a$ - и  $b$ -осям ведут себя следующим образом:

$$P_x = \begin{cases} \chi_x^E (\bar{a}_{xxz} G_z^0 + \bar{a}'_{xxx} H_x) (\pm 1), & H_x < H_{x1} \\ \chi_x^E [\bar{a}_{xxz} G_z^0 + \bar{a}'_{xxx} H_x + \frac{1}{2} \bar{a}'_{xxx}] \times \\ \times (\pm \frac{1}{2}) + \frac{1}{2} \bar{a}'_{xyx} (\mp \frac{1}{2})], & H_{x1} < H_x < H_{x2} \\ 0, & H_x > H_{x2} \end{cases} \quad (12)$$

$$P_y = \begin{cases} 0, & H_x < H_{x1} \\ \chi_y^E [\bar{a}_{yyx} \frac{1}{2} (\pm \frac{1}{2}) + (\bar{a}_{yxz} G_z^0 + \bar{a}'_{yyx} H_x + \\ + \frac{1}{2} \bar{a}'_{yxx} (\mp \frac{1}{2})], & H_{x1} < H_x < H_{x2} \\ 0, & H_x > H_{x2} \end{cases} \quad (13)$$



Зависимость электрической поляризации от магнитного поля (схематически) при фазовых переходах в  $\text{DyCrO}_3$  для  $H \parallel a$  (a),  $H \parallel b$  (b) и  $H \parallel c$  (c). Указаны магнитные структуры Ду-подсистемы (a), (b), (c) и Сг-подсистемы (c)

где знаки  $\pm$  соответствуют знакам параметров порядка в соответствующих фазах

$$\begin{aligned}\bar{a}_{xxx}^H &= a_{xxx}^H + a_{xxx}M_0/\Lambda, \\ \bar{a}'_{xyx} &= a'_{xyx} + a_{xyx}N\mu_0\lambda \sin \alpha/\Lambda, \\ \bar{a}'_{yux} &= a'_{yux} + a_{yux}N\mu_0\lambda \sin \alpha/\Lambda, \\ \bar{a}_{yzz} &= a_{yzz} + a_{yzz}d/\Lambda, \\ \bar{a}_{yxx}^H &= a_{yxx}^H + a_{yxx}M_0/\Lambda, \\ \bar{a}'_{yxx} &= a'_{yxx} + a_{yxx}N\mu_0\lambda \cos \alpha/\Lambda,\end{aligned}$$

– перенормированные магнитоэлектрические константы, а  $\bar{a}_{xxx}$  и  $\bar{a}'_{xxx}$  приведены выше.

При  $H \parallel b$ -оси, когда имеет место одноступенчатый метамагнитный переход  $A \rightarrow C$  при  $H_{y1} = (\Theta_5 - \tilde{\Theta}_3)/\mu_0 \sin \alpha$ ,  $P_z$  равна нулю, а  $P_{x,y}$  отличны от нуля только в фазе А  $P_x = \pm \chi_x^E \bar{a}_{xxz} G_z^0$ ,  $P_y = \pm \chi_y^E \bar{a}_{yyx}^H H_y$ , а при  $H_y > H_{y1}$  обращаются в нуль. Зависимости поляризации  $P_{x,y}$  от магнитного поля приведены на рисунке а,б, которые отражают картину имеющих в системе метамагнитных переходов, наблюдаемых на кривых намагничивания [12]. Для наблюдения электрической поляризации важно монодоменизировать основное состояние системы путем охлаждения в магнитном и электрическом полях вдоль оси  $a$  кристалла.

В магнитном поле  $H \parallel c$ -оси имеет место спиновая переориентация в Сг-подсистеме из угловой фазы  $G_z G_x F_x F_z$  ( $\Gamma_{24}$ ) в слабоферромагнитную фазу  $G_x F_x$  ( $\Gamma_4$ ) при  $H_{z1} \sim 50$  кЭ [12], при этом антиферромагнитное упорядочение ионов  $\text{Dy}^{3+}$  сохраняется. В этом случае поляризация  $P_y = 0$ , а  $P_x$  уменьшается в угловой фазе и обращается в нуль при  $H_z > H_{z1}$ ,

а  $P_z$ , наоборот, возрастает и сохраняется в индуцированной полем фазе:

$$P_x = \begin{cases} \chi_x^E \bar{a}_{xxz} G_z^0(\pm 1), & H_z < H_{z1}, \\ 0, & H_z > H_{z1}, \end{cases} \quad (14a)$$

$$P_z = \begin{cases} \chi_z^E [\bar{a}_{zzx} G_{x0} + (a_{zzx}^H + a_{zzx} M_0 g_{x0}^2/\Lambda) H_z](\pm 1), & H_z < H_{z1}, \\ \chi_z^E [\bar{a}_{zzx} + (a_{zzx}^H + a_{zzx} M_0/\Lambda) H_z](\pm 1), & H_z > H_{z1}, \end{cases} \quad (14b)$$

где  $G_{x0} = m_{z0} H_z / (K_{ca} - \chi_{\perp} H_z^2)$  в угловой фазе и  $G_{x0} = 1$  в фазе  $G_x F_x$  ( $\Gamma_4$ ), а  $\chi_{\perp} = M_0^2/\Lambda$  и  $m_z = -M_0 d/\Lambda$  – соответственно, поперечная восприимчивость и слабоферромагнитный момент Сг-подсистемы. На рисунке с проиллюстрированы соответствующие полевые зависимости поляризации при данной спиновой переориентации.

5. В качестве другого примера можно отметить ортоферрит  $\text{TbFeO}_3$ , где изинговские ионы  $\text{Tb}^{3+}$  антиферромагнитно упорядочиваются при  $T < T_{N2} \approx 3.2$  К по представлению  $\Gamma_8(a_x g_y)$ , а спины Fe-подсистемы имеют слабоферромагнитную конфигурацию  $\Gamma_4(G_x F_z)$  [14]. В такой фазе, согласно таблице, спонтанная поляризация отсутствует, однако она индуцируется магнитным полем в  $ab$ -плоскости при метамагнитных переходах [9]. Так при  $H \parallel a$ -оси, когда в Fe-подсистеме индуцируется угловая фаза  $\Gamma_{42}(G_x F_z G_z F_x)$ , которая с ростом поля переходит в фазу  $\Gamma_2(G_z F_x f_x c_y)$  одновременно с метамагнитным переходом в Tb-подсистеме, в угловой фазе возникает поляризация  $P_y = \pm (\bar{a}'_{yzz} G_z + \bar{a}_{yxx}^H H_x)$ , которая

исчезает выше поля перехода ( $\pm$  соответствуют разным знакам антиферромагнитного параметра порядка  $a$  ионов  $Tb^{3+}$ ). При  $H \parallel b$ -оси в  $TbFeO_3$  имеет место двухступенчатый метамагнитный переход через промежуточную фазу  $D$ , в которой вектор антиферромагнетизма  $Fe^{3+}$  ионов переориентируется к  $c$ -оси, а затем обратно к  $a$ -оси. В этом случае возникает поляризация по  $a$ -оси как в антиферромагнитной, так и в промежуточной фазах, а поляризация по  $b$ -оси появляется только в промежуточной фазе.

6. Полученные выше результаты свидетельствуют о сильной чувствительности магнитоэлектрического поведения редкоземельных ортоферритов, ортохромитов к симметрии антиферромагнитного состояния  $R$ -подсистемы и ориентации спинов  $d$ -подсистемы, и могут быть использованы для детальной идентификации их сложной магнитной структуры.

Таким образом, в работе показано на основе симметричного анализа магнитоэлектрических взаимодействий, что в редкоземельных орторомбических антиферромагнетиках типа ортоферритов и ортохромитов возможно существование спонтанной или индуцированной внешним магнитным полем электрической поляризации в области антиферромагнитного упорядочения редкоземельных ионов. Анализ поляризации при метамагнитных и спин-переориентационных переходах в  $DyCrO_3$  и  $TbFeO_3$  выявил ряд ярких аномалий, которые свидетельствуют о сильной чувствительности магнитоэлектрических свойств подобных соединений к антиферромагнитному состоянию редкоземельной подсистемы и ориентации спинов  $d$ -ионов.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (# 06-02-17514 и # 08-02-90060-Бел.а) и "Progetto Lagrange-Fondazione CRT".

1. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., *Nature* **426**, 55 (2003).
2. W. Eerenstein, D.D.Mathur, and J.F. Scott, *Nature* **442**, 759(2006).
3. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., *Письма в ЖЭТФ* **81**, 335 (2005).
4. M. Feibig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).
5. A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov et al., *Nature Physics* **2**, 97 (2006).
6. M. Marezio, J.P. Remeika, and P.D. Dernier, *Acta Cryst. B* **26**, 2008 (1970).
7. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, М.: Наука, 1979.
8. H. Schmid, *Ferroelectrics* **252**, 41 (2001).
9. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева и др., *ЖЭТФ* **76**, 1421 (1979).
10. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, М.: Наука, 1985.
11. E. F. Bertaut, in *Magnetism III*, Ed. G. T. Rado and H. Shul, N.Y.: Academic Press, 1963.
12. А. М. Кадомцева, А. К. Звездин, А. А. Мухин и др., *ЖЭТФ* **92**, 179 (1987).
13. T. Yamaguchi and K. Tsushima, *Phys. Rev.*, B **8**, 5187 (1973).
14. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. А. Мухин, *ЖЭТФ* **76**, 1101 (1979).