

Магнитные и диэлектрические свойства орторомбических и гексагональных мультиферроиков системы $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$

В. Ю. Иванов, А. А. Мухин¹⁾, А. С. Прохоров, А. М. Балбашов⁺, Л. Д. Исхакова*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

⁺ Московский энергетический институт, 105835 Москва, Россия

* Научный центр волоконной оптики РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 марта 2010 г.

Обнаружено, что в мультиферроиках системы $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ осуществляется переход от устойчивой орторомбической структуры к гексагональной в области концентраций $x = 0.2–0.4$. Показано, что выбором условий роста можно добиться получения практически однофазных кристаллов с орторомбической или гексагональной структурой. Установлено, что магнитные и диэлектрические свойства орторомбических монокристаллов с $x = 0.2–0.3$ аналогичны свойствам чистого $TbMnO_3$ и характеризуются сильной анизотропией магнитной восприимчивости при низких температурах и наличием ряда магнитных фазовых переходов, в том числе в сегнетоэлектрическое состояние. В гексагональных монокристаллах с $x = 0.3–0.5$ обнаружены новые спонтанный ($T \leq 15$ К) и индуцированный магнитным полем $H \parallel C_6$ фазовые переходы, сопровождающиеся появлением редкоземельного нескомпенсированного магнитного момента $\sim 1 \mu_B$ /моль.

1. Введение. В последнее время большой интерес проявляется к веществам, в которых сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения (мультиферроики) и соответствующие магнитные и электрические параметры порядка связаны между собой, что открывает возможности управления электрической поляризацией посредством изменения магнитного поля и магнитными состояниями путем изменения магнитного поля [1–4]. Именно к таким системам относятся редкоземельные манганиты $RMnO_3$ как с орторомбической структурой ($TbMnO_3$ и $DyMnO_3$ [5–7]), так и гексагональные ($R = Ho–Lu$ [8]). Как хорошо известно, редкоземельные манганиты $RMnO_3$ в зависимости от ионного радиуса редкоземельного иона имеют при нормальных условиях либо ромбическую структуру искаженного перовскита для $R = La–Tb$, либо гексагональную для $R = Ho–Lu$, а также Y и Sc [9]. $DyMnO_3$ находится на границе существования этих двух кристаллических модификаций, и, как нами было показано в [10], в зависимости от условий роста можно получить обе эти модификации кристалла.

Ионный радиус тербия больше, чем диспрозия, поэтому получить гексагональную модификацию $TbMnO_3$ проблематично. Однако можно попытаться реализовать переход из ромбической фазы в гексагональную в соединениях $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$, то есть путем замещения тербия на иттрий, ионы которого

обладают меньшим радиусом и к тому же немагнитные и не будут оказывать сильного влияния на магнитные свойства соединений. Так же, как и в случае с $DyMnO_3$, можно попробовать в зависимости от условий роста вырастить кристаллы разных кристаллических модификаций одного и того же химического состава. Это тем более интересно, что по своим магнитным и диэлектрическим свойствам ромбические и гексагональные манганиты существенно отличаются. Так, по мере уменьшения ионного радиуса от La к Ho температура Нееля (T_N) ромбических манганитов уменьшается от 170 до ≈ 40 К, а магнитная структура изменяется от скошенной антиферромагнитной (АФ) А-типа к несоразмерной структуре с продольной волной спиновой плотности [11,12]. Кроме того, в $TbMnO_3$ и $DyMnO_3$ при $T_{FE} \sim 20–28$ К $< T_N$ происходит фазовый переход в ферроэлектрическое состояние, в котором спонтанная поляризация имеет несобственный характер и индуцируется в этой фазе циклоидальной магнитной структурой [5–7]. В гексагональных же манганитах температуры собственного сегнетоэлектрического упорядочения весьма высоки (~ 900 К) [8]. При низких температурах ($T_N \sim 80$ К) они магнитно упорядочиваются, причем магнитные моменты ионов Mn^{3+} образуют треугольные АФ структуры, а при $T \leq 5–7$ К происходит упорядочение в ряде случаев и редкоземельной подсистемы [13].

Целью настоящей работы являлось получение однофазных кристаллов $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ в разных кри-

¹⁾ e-mail: mukhin@ran.gpi.ru

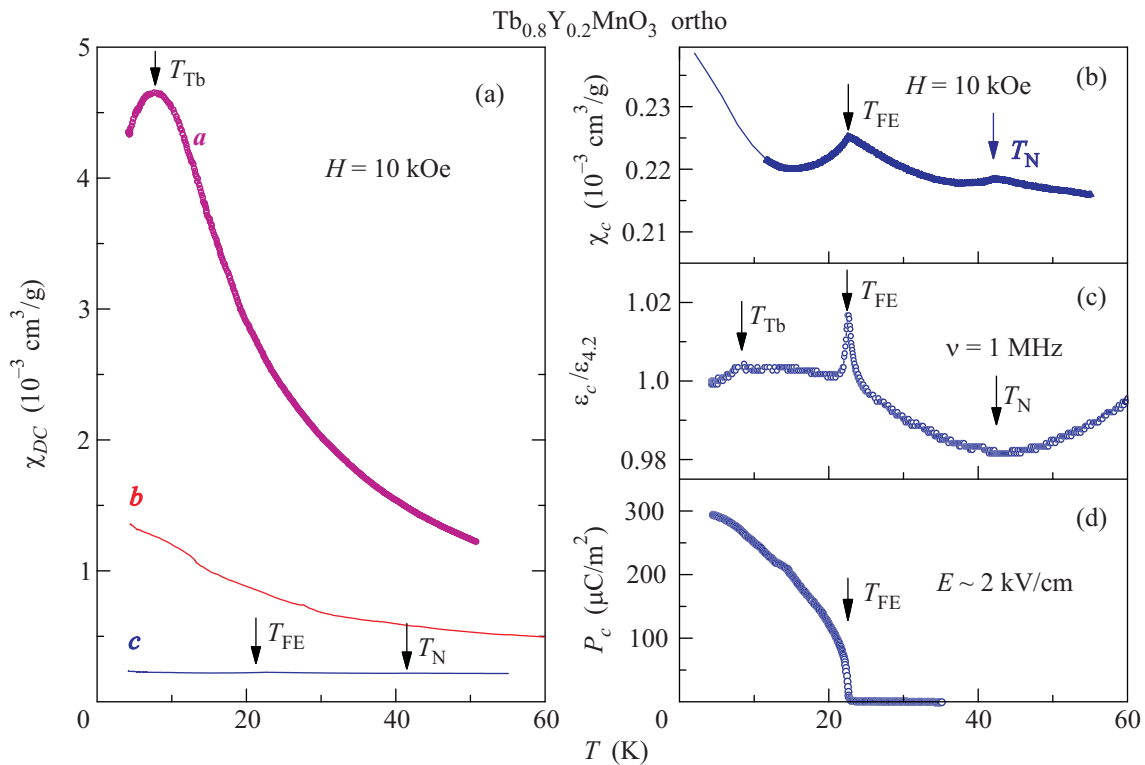


Рис.1. Температурные зависимости для ромбического кристалла $\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$: (а) восприимчивости вдоль различных кристаллографических направлений; (б) восприимчивости вдоль оси c в увеличенном масштабе; (с) диэлектрической проницаемости вдоль оси c на частоте 1 МГц; (д) электрической поляризации вдоль оси c после предварительного охлаждения в электрическом поле $E \sim 2$ кВ/см. Стрелками обозначены температуры фазовых переходов: из парамагнитного состояния в синусоидальное антиферромагнитное состояние (T_N), в сегнетоэлектрическое состояние (T_{FE}), и в состояние с собственным антиферромагнитным упорядочением ионов Tb (T_{Tb})

таллических модификациях и исследование их магнитных и диэлектрических свойств. Проведено также микроскопическое исследование структурно неоднородных кристаллов, образующихся в переходной области концентраций $x = 0.2-0.3$.

2. Выращивание и анализ структуры кристаллов, методика эксперимента. Кристаллы $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) выращивались методом зонной плавки с оптическим нагревом, который описан в работе [10]. Рост проводился в атмосфере аргона или на воздухе; в качестве затравки использовались либо гексагональный кристалл YMnO_3 , либо заготовка тербий-иттриевого манганита. Рентгенографическое исследование кристаллов для установления их фазового состава и последующего уточнения параметров элементарных ячеек выполнено на дифрактометре ДРОН-4-13. Микроструктура кристаллов и их химический состав исследовались на сканирующем электронном микроскопе JSM 5910-LV, дополненном аналитической системой INCA ENERGY.

Установлено, что при $x \leq 0.2$ устойчивой кристаллической фазой является орторомбическая (про-

странственная группа $Pbnm$), а при $x \geq 0.4$ – гексагональная ($P6_3cm$). Вблизи критической концентрации, соответствующей перестройке кристаллической структуры от ромбической к гексагональной ($x = 0.2-0.4$), сохраняется тенденция, выявленная для кристаллов DyMnO_3 [10], а именно, выращивание в среде, богатой кислородом, способствует кристаллизации в ромбическую структуру, а в среде, не содержащей кислорода, – в гексагональную (подробности влияния условий роста на образующиеся сингонии и параметры кристаллических решеток кристаллов $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ будут изложены в отдельной статье). В результате были выращены однофазные ромбические кристаллы с $x = 0.2$ и почти однофазные кристаллы с $x = 0.3$, в которых содержалось не более 5% примеси гексагональной фазы. С другой стороны, в интервале концентраций $0.3 \leq x \leq 0.5$ были получены и однофазные гексагональные кристаллы.

Микроструктурный анализ неоднородных кристаллов с $x = 0.2-0.3$ выявил наличие микроструктурного фазового расслоения на ромбическую и гексагональную фазы, которое представляло собой обыч-

но вкрапления зерен гексагональной фазы с величиной $x \geq 0.4$ в ромбической матрице. Однако на краях кристаллов были выявлены также регулярные полосчатые структуры соответствующих фаз, аналогичные обнаруженным нами ранее в системе $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ [14].

Магнитные свойства (намагниченность и восприимчивость на переменном токе) измерялись на вибрационном магнитометре в полях до 14 кЭ и СКВИД-магнитометре фирмы Quantum Design в полях до 50 кЭ. Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась из измерений емкости на частоте 1 МГц с помощью цифрового моста переменного тока типа E7-12 (авторы выражают благодарность В.В. Глушкову за предоставление установки для измерения диэлектрических свойств и помощь в проведении измерений). Электрическая поляризация измерялась пьезоэлектрическим методом на электрометрическом вольтметре В7-40. Для монодоменизации образцы предварительно охлаждались в постоянном электрическом поле \sim нескольких кВ/см.

3. Магнитные и диэлектрические свойства ромбических соединений $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$. Установлено, что магнитные свойства ромбических соединений ($x = 0.2-0.3$) близки к свойствам чистого TbMnO_3 . Так, кристаллы с $x = 0.2$ обладают заметной анизотропией магнитной восприимчивости во всем температурном интервале от 4.2 до 300 К, особенно усиливающейся при низких температурах (рис.1а). На температурной зависимости восприимчивости вдоль оси c (рис.1б) отчетливо видны аномалии в точке Нееля $T_N \approx 42$ К и при температуре перехода в сегнетоэлектрическую фазу $T_{FE} \approx 23$ К, аналогичные наблюдаемым в TbMnO_3 . А на температурных зависимостях восприимчивости, измеренной вдоль оси a , в постоянном и переменном полях, наблюдается максимум в районе 7.5 К (что ниже, чем у чистого TbMnO_3), который свидетельствует о собственном АФ упорядочении магнитных моментов тербия. На температурной зависимости диэлектрической постоянной вдоль оси c наблюдается резкая аномалия при T_{FE} (рис.1с), а ниже этой температуры появляется спонтанная электрическая поляризация (рис.1д), величина которой несколько меньше, чем у чистого TbMnO_3 .

На рис.2 приведена полевая зависимость намагниченности ромбического кристалла $\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ вдоль оси b при $T = 2$ К, а на вставке – ее производная. Как видно из рисунка, на кривой наблюдаются два критических магнитных поля (стрелки на вставке), соответствующие разрушению АФ упорядочения ионов Tb и переориентации электрической

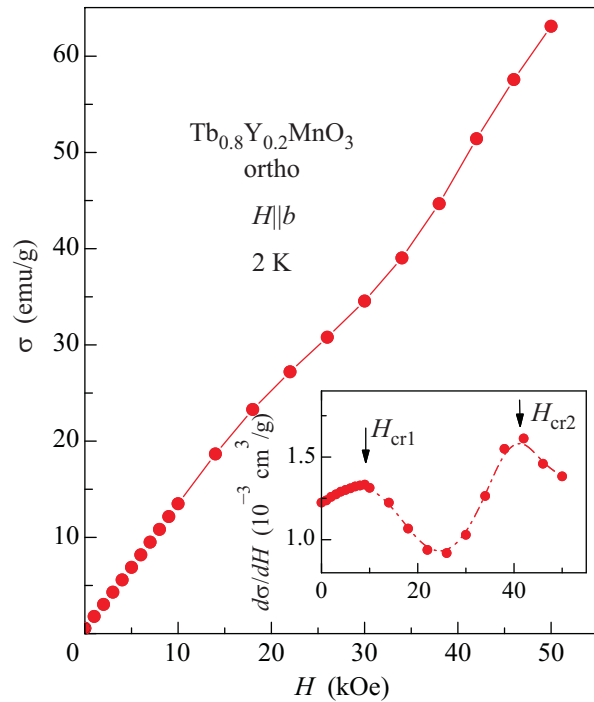


Рис.2. Кривая намагничивания ромбического кристалла $\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$ вдоль оси b при $T = 2$ К. На вставке – полевая зависимость производной $d\sigma/dH$, свидетельствующая о существовании двух размытых фазовых переходов в полях ~ 10 и 40 кЭ

поляризации от оси c к оси a . Такие же переходы, только гораздо более резкие, наблюдались в чистом TbMnO_3 [7]. Разбавление тербиевой подсистемы иттрием, имеющим, к тому же, несколько отличный ионный радиус, приводит, очевидно, к размыванию фазовых переходов в критических магнитных полях.

Аналогичными свойствами обладает и ромбический кристалл с $x = 0.3$, однако на полевых и температурных зависимостях намагниченности заметен небольшой вклад примесной гексагональной фазы, который затушевывает характерные особенности, присущие орторомбическим кристаллам.

Таким образом, замещенные ромбические манганиты $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) являются мультиферроиками – веществами, обладающими одновременно магнитным и электрическим упорядочениями. Однако довольно узкая область существования ромбической структуры не позволяет проводить целенаправленный непрерывный контроль магнитных и сегнетоэлектрических свойств, как в системе $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ [15].

4. Магнитные и диэлектрические свойства гексагональных соединений $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$. На рис.3 приведены кривые намагничивания вдоль

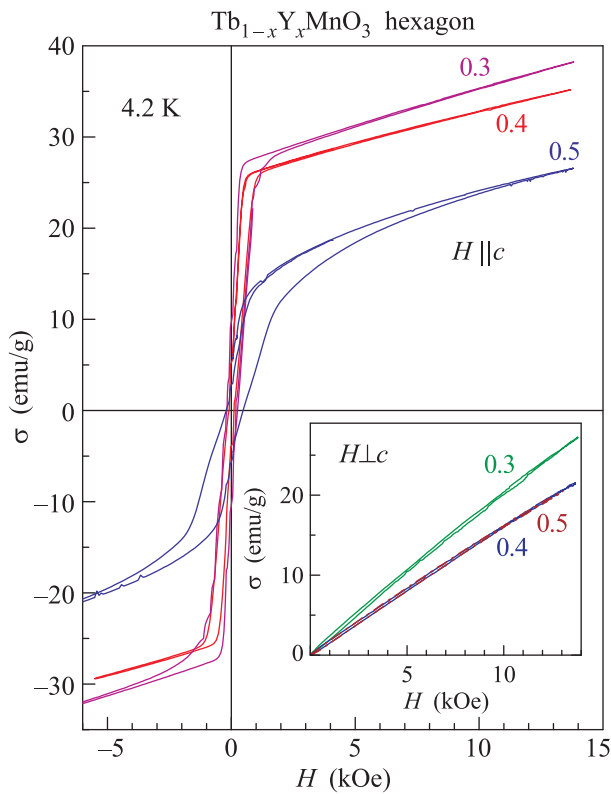


Рис.3. Кривые намагничивания гексагональных кристаллов $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ с $x = 0.3, 0.4$ и 0.5 вдоль гексагональной оси c при 4.2 К. На вставке – кривые намагничивания перпендикулярно оси c

и перпендикулярно гексагональной оси c при 4.2 К кристаллов гексагональной модификации с концентрациями x от 0.3 до 0.5 . Прежде всего, видна существенная анизотропия кривых намагничивания, из которых видно существование гистерезиса и спонтанной намагниченности вдоль оси c и их отсутствие в перпендикулярном направлении. Величина спонтанной намагниченности составляет $\sim 1 \mu_B/f.u.$ и уменьшается с ростом содержания иттрия. Кривые намагниченности $Tb_{0.7}Y_{0.3}MnO_3$, измеренные вдоль оси c в полях до 14 кЭ при разных температурах, приведены на рис.4. На вставке даны примеры кривых намагничивания в полях до 50 кЭ. Как видно из рисунка, с ростом температуры спонтанная намагниченность исчезает при $T > 15$ К. Однако магнитные поля индуцируют низкотемпературную фазу, о чем свидетельствует линейная зависимость намагниченности от поля в области сильных полей и ее экстраполяция к отличному от нуля значению при $H \rightarrow 0$. Аналогичный характер имеют кривые намагничивания и для составов с $x = 0.4$ и 0.5 . На рис.5а приведены температурные зависимости критических магнитных полей для гексагональных

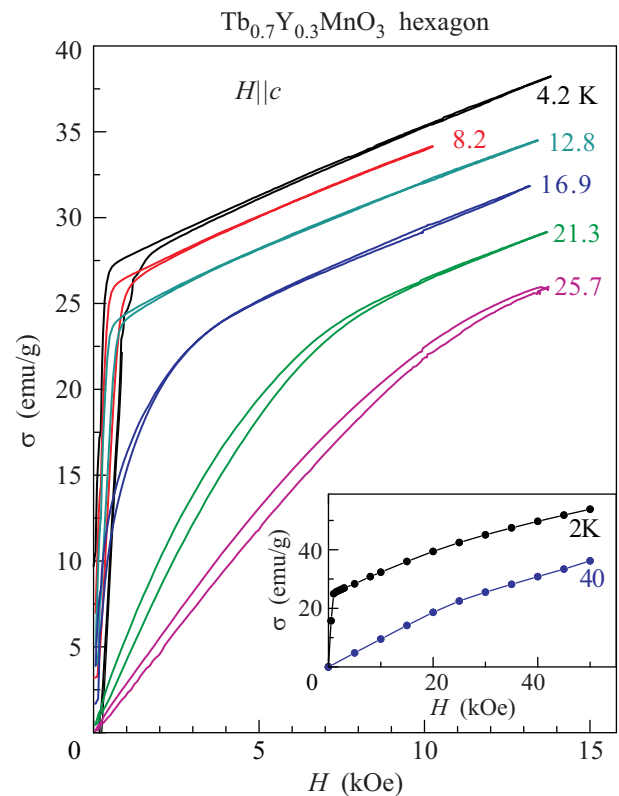


Рис.4. Кривые намагничивания гексагонального кристалла $Tb_{0.7}Y_{0.3}MnO_3$ вдоль оси c при разных температурах в полях до 14 кЭ. На вставке – кривые намагничивания при 2 К и 40 К в полях до 50 кЭ

кристаллов $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ с $x = 0.3, 0.4$ и 0.5 при намагничивании вдоль гексагональной оси c . Все они носят параболический характер.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости на переменном токе (рис.5b) имеют пики при температурах T_F ниже T_N , свидетельствующие о существовании спонтанных фазовых переходов в состояние со спонтанной намагниченностью. Отметим, что температура этого перехода ($T_F \sim 15$ К для $x = 0.3$ и 0.4) существенно выше, чем для чистых $ErMnO_3$ (~ 5 К [13, 16]) и $DyMnO_3$ (~ 7 К [10]). В этих соединениях наблюдались также и индуцированные полем фазовые переходы, однако в $ErMnO_3$ и $DyMnO_3$ индуцированные полем переходы являлись фазовыми переходами первого рода, сопровождающимися резкими скачками намагниченности, в то время как в $Tb_{0.7}Y_{0.3}MnO_3$ намагниченность плавно приближается к насыщению, достигаемому во все больших полях по мере увеличения температуры (вставка на рис.4). В направлении, перпендикулярном оси c , кривые намагничивания линейны при всех температурах в полях, по крайней мере, до 14 кЭ. При $x = 0.5$ общий характер закономерностей, при-

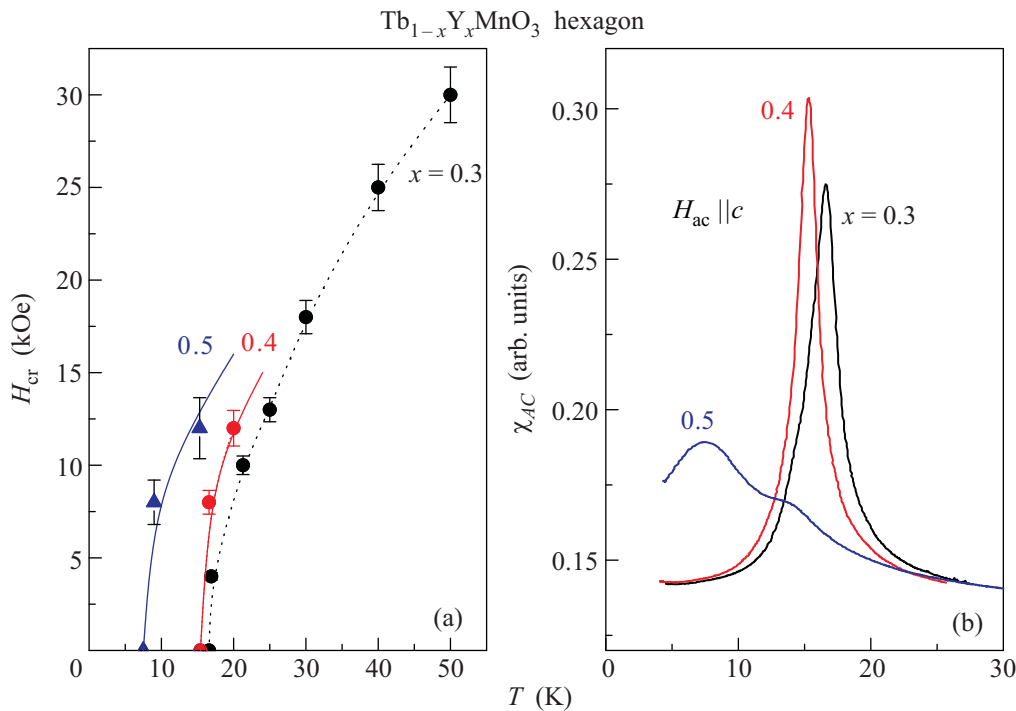


Рис. 5. Температурные зависимости: (а) критических магнитных полей для гексагональных кристаллов $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ с $x = 0.3, 0.4$ и 0.5 при намагничивании вдоль гексагональной оси c ; (б) восприимчивости на переменном токе вдоль оси c

сущих гексагональным кристаллам, сохраняется, однако величина спонтанного магнитного момента понижается, а сам переход в слабо ферромагнитное состояние размывается, что свидетельствует об уменьшении редкоземельного вклада по мере разбавления $TbMnO_3$ немагнитным иттрием.

По аналогии с $ErMnO_3$ [13, 16] и $DyMnO_3$ [10, 17] мы полагаем, что низкотемпературное спонтанное ($T < T_F$) и индуцированное полем $H \parallel c$ ($T > T_F$) состояние является слабоферромагнитным, в котором сохраняется основная 120° (треугольная) антиферромагнитная структура в базисной плоскости, образованная тремя подрешетками спинов Mn^{3+} в слое $z = 0$ и тремя – в слое $z = 1/2$. В этой структуре, имеющей магнитную симметрию $P6_3cm$ и преобразующейся по неприводимому представлению Γ_2 кристаллической пространственной группы $P6_3cm$ ($k = 0$), взаимная ориентация проекций соответствующих спинов в слоях $z = 0$ и $1/2$ на базисную плоскость является антиферромагнитной, а на ось $C_6 \parallel c$ – ферромагнитной [18]. Имеются также три чисто антиферромагнитные структуры с 120° конфигурациями спинов в z -слоях (представления $\Gamma_{1,3,4}$). Наличие магнитной редкоземельной подсистемы оказывает существенное влияние на устойчивость различных магнитных конфигураций за счет анизотропного обменного взаимодействия с ионами Mn^{3+} . В частнос-

ти, обнаруженный нами переход в слабоферромагнитную фазу Γ_2 в $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ ($x = 0.3-0.5$) связан, очевидно, с выигрышем в энергии за счет поляризации вдоль оси c магнитных моментов ионов Tb , находящихся в неэквивалентных кристаллографических позициях 4b и 2a. Об этом свидетельствует заметный рост спонтанного и индуцированного слабоферромагнитного моментов вдоль оси c при понижении температуры (рис. 3, 4).

Обращает на себя внимание различный характер индуцированного полем $H \parallel c$ перехода в слабоферромагнитное состояние в различных манганитах. В $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$, как видно из рис. 3, 4, он происходит плавно с точкой излома на кривых намагничивания, а в $ErMnO_3$ [13, 16] и $DyMnO_3$ [10] переход сопровождается скачками на кривых намагничивания. Поскольку при этом переходе изменяется взаимная ориентация треугольных конфигураций спинов Mn^{3+} соседних z -слоев, его характер сильно зависит от отношения энергии анизотропии и обменного межслоевого взаимодействия. В случае слабой анизотропии этот переход осуществляется путем непрерывной перестройки спиновой структуры, а в случае сильной анизотропии – скачком как при метамагнитном переходе. Разбавление редкоземельной подсистемы в $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$, видимо, способствует уменьшению энергии анизотропии, что и определяет наблюдаемый

плавный характер перехода в слабоферромагнитное состояние.

На рис.6 приведены температурные зависимости диэлектрической постоянной (левая шкала) и ее про-

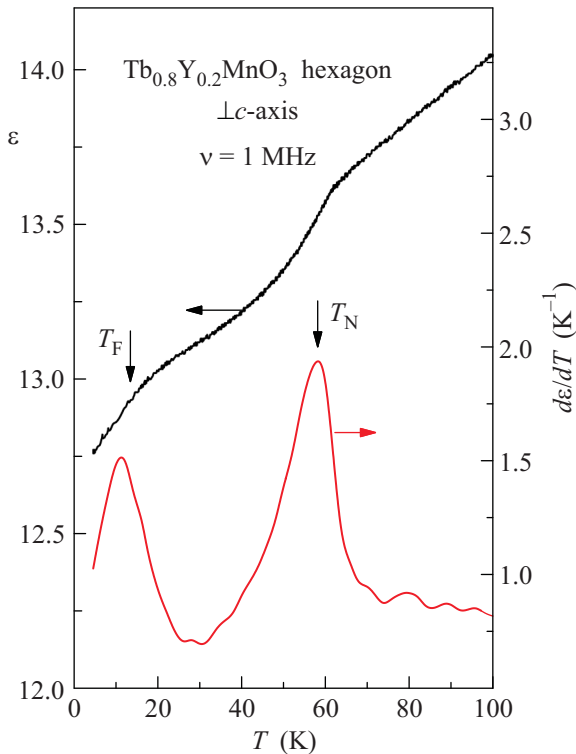


Рис.6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренной на частоте 1 МГц, (левая шкала) и ее производной (правая шкала) гексагонального кристалла $Tb_{0.6}Y_{0.4}MnO_3$

изводной (правая шкала) в направлении, перпендикулярном оси c . Помимо аномалии в точке Нееля, наблюдавшейся ранее в других гексагональных манганитах ($Y MnO_3$ и $Lu MnO_3$ [19]), на кривой $\epsilon(T)$ видна дополнительная аномалия в районе перехода в слабоферромагнитное состояние, $T_F \sim 15$ К. Аномалии диэлектрической проницаемости вдоль оси c наблюдались также в ряде других гексагональных манганитов ($R = Er, Tm, Ho$) [20]. Эти данные свидетельствуют о существовании сильной магнито-электрической связи в изучаемых соединениях.

Для двухфазных образцов в магнитных измерениях проявилась суперпозиция магнитных свойств, присущих обеим (ромбической и гексагональной) фазам. Так, в образцах с $x = 0.2-0.3$ с преобладающей ромбической структурой на кривых намагничивания, проявляющих сильную ромбическую магнитокристаллическую анизотропию, при низких температурах появлялись петли гистерезиса и остаточная

намагниченность, убывающая с ростом температуры и исчезающая в районе 15 К. Последние присущи гексагональной фазе. Из соотношения величин остаточной намагниченности двухфазных и однофазных гексагональных образцов оценено процентное содержание гексагональной фазы, которое в разных образцах изменялось от 4–5 до 20%, что находится в разумном согласии с результатами рентгенофазового и микроструктурного анализов.

Закключение. Таким образом, в работе установлено, что в мультиферроиках системы $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ в области концентраций $x = 0.2-0.4$ происходит переход от устойчивой орторомбической к гексагональной структуре. Показано, что даже в этой переходной области помимо двухфазных кристаллов можно получать практически однофазные кристаллы обеих модификаций. Исследованы анизотропные магнитные и диэлектрические свойства, а также фазовые переходы в соединениях $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ с ромбической и гексагональной кристаллической структурами, и установлен их определенный генезис с родственными ромбическим $TbMnO_3$ и гексагональными $DyMnO_3$ и $ErMnO_3$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 08-02-91326-ИНД-а и # 09-02-01355-а)

1. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
2. Y. Tokura, Science **312**, 1481(2006).
3. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).
4. D. Khomskii, J. Magn. Magn. Mater. **306**, 1 (2006).
5. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., Nature **426**, 55 (2003).
6. T. Goto, T. Kimura, G. Lawes et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 257201 (2004).
7. T. Kimura, G. Lawes, T. Goto et al., Phys. Rev. B **71**, 224425 (2005).
8. Г. А. Смоленский, И. Б. Чупис, УФН **25**, 475 (1982).
9. H. L. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaud, and E. F. Forrat, Acta Crystallogr. **16**, 957 (1963).
10. В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, А. С. Прохоров и др., ФТТ **48**, 1630 (2006).
11. H. W. Brinks, J. Rodriguez-Carvajal, H. Fjellvag et al., Phys. Rev. B **63**, 094411 (2001).
12. T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani et al., Phys. Rev. B **68**, 060403 (2003).
13. H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn, J. Phys. Soc. Japan **71**, 1558 (2002).

14. V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, L. D. Iskhakova et al., Abstracts of Int. Conf. "Functional Materials" ICFM-2009, October 5-10, 2009, Partenit, Crimea, Ukraine, p.224.
15. V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, V. D. Travkin et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, e130 (2006); J. Hemberger, F. Schrettle, A. Pimenov et al., Phys. Rev. B **75**, 035118 (2007).
16. M. Fiebig, C. Degenhardt, and R. V. Pisarev, Phys. Rev. Lett. **88**, 027203 (2002).
17. S. Nandi, A. Kreyssig, J. Q. Yan et al., Phys. Rev. B **78**, 075118 (2008).
18. J. A. Muñus, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope et al., Phys. Rev. B **74**, 9498 (2000).
19. T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki et al., Phys. Rev. B **64**, 104419 (2001).
20. F. Yen, C. dela Cruz, B. Lorenz et al., J. Material Res. **22**, 2163 (2007).