

## Специфика магнитоэлектрических эффектов в новом сегнетомагнетике $GdMnO_3$

А. М. Кадомцева<sup>1)</sup>, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, К. И. Камиллов, А. П. Пятаков, 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 РАН, 11792 Москва, Россия*

\* *Московский энергетический институт, 105835 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 ноября 2004 г.

После переработки 9 декабря 2004 г.

Проведено комплексное исследование магнитных, электрических, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов  $GdMnO_3$  в области низких температур в сильных импульсных магнитных полях до 200 кЭ. Обнаружена аномалия диэлектрической постоянной вдоль оси  $a$  кристалла при 20 К, где наблюдается переход из несоразмерной модулированной в скошенную антиферромагнитную фазу, а также индуцированная магнитным полем  $H||b$  ( $H_{cr} \sim 40$  кЭ) электрическая поляризация вдоль осей  $a$  и  $b$  кристалла. При охлаждении кристалла в электрическом поле индуцированная магнитным полем электрическая поляризация изменяла знак в зависимости от знака электрического поля. Возникновение электрической поляризации сопровождалось анизотропной магнитострикцией, что указывает на корреляцию магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств. На основании полученных результатов установлено, что  $GdMnO_3$  принадлежит к новому семейству сегнетомагнетиков со структурой перовскита.

PACS: 75.80.+q

**Введение.** Исследованию магнитоэлектрических взаимодействий в системах, допускающих сосуществование магнитного и электрического упорядочений (сегнетомагнетиках), посвящено большое количество работ [1–3]. В последнее время возрос интерес к изучению необычных сегнетомагнетиков на базе редкоземельных манганитов  $RMn_2O_5$  [4] и  $RMnO_3$  со структурой перовскита. Следует отметить, что соединения  $RMnO_3$  в зависимости от ионного радиуса редкоземельного иона могут обладать различной структурой: при  $R = La - Tb$  – перовскитной структурой, а при  $R = Ho - Lu$  – гексагональной. Кристаллы  $RMnO_3$  с гексагональной структурой являются сегнетомагнетиками и достаточно хорошо изучены [5]. Исследование магнитоэлектрических эффектов в системе  $RMnO_3$  с перовскитной структурой только начинается.

Недавно появилась информация о взаимосвязи магнитных и электрических свойств в монокристаллах  $TbMnO_3$  и  $DyMnO_3$ , обладающих при комнатной температуре орторомбически искаженной перовскитной структурой, описываемой пространственной группой  $Pbnm$  [6, 7]. Поскольку эти соединения яв-

ляются centrosymmetричными антиферромагнетиками, в которых не может наблюдаться классический магнитоэлектрический эффект, в работах [6, 7] наблюдаемый магнитоэлектрический эффект связывался с переходом от несоразмерной модулированной структуры к соразмерной. Однако природа этого перехода окончательно не установлена, и для объяснения специфики магнитоэлектрических взаимодействий редкоземельных манганитов со структурой перовскита необходимо искать новые нестандартные механизмы, приводящие к его возникновению.

Представляло также интерес изучить возможность появления магнитоэлектрических эффектов в манганитах со структурой перовскита  $RMnO_3$  с другими редкоземельными ионами, в частности, в  $GdMnO_3$ , относительно которого в литературе имеются противоречивые сведения [6, 8]. Так, в работе [6] утверждается, что спонтанная поляризация в  $GdMnO_3$  отсутствует вдоль основных кристаллографических осей во всей температурной области выше 2 К. В то же время, в работе [8] делается вывод о существовании небольшой спонтанной поляризации вдоль оси  $a$  при  $T < 13$  К. Согласно [9],  $GdMnO_3$  имеет при комнатной температуре ту же орторомбически искаженную структуру перовскита (пространст-

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

венная группа  $R\bar{3}m$ ), что и  $TbMnO_3$ . При температурах ниже  $T_N \sim 40$  К спины ионов  $Mn^{3+}$  упорядочиваются в несоразмерную синусоидальную антиферромагнитную структуру, которая при  $T_{CA} \sim 20$  К переходит в скошенную антиферромагнитную структуру ( $A_Y F_Z$ ), а при  $T_{N_2} \sim 6.5$  К возникает антиферромагнитное упорядочение спинов ионов  $Gd^{3+}$  [9].

В настоящей работе проводились исследования магнитных, электрических, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов  $GdMnO_3$  при спонтанных и индуцированных сильным магнитным полем фазовых переходах.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Монокристаллы  $GdMnO_3$  были выращены методом зонной плавки с оптическим нагревом. Порошковый рентгенофазовый анализ показал, что кристаллы являются однофазными и обладают орторомбической кристаллической структурой типа  $R\bar{3}m$ . Кристаллы ориентировались рентгенографическим методом, и из них вырезались образцы: для измерений поляризации и магнитострикции – в форме кубиков с рёбрами, направленными вдоль основных кристаллографических осей и имеющими размеры порядка нескольких мм, а для измерения диэлектрической константы – плоскопараллельные пластинки или диски с характерными размерами: толщина  $d \sim 1$  мм, площадь  $S \sim 20$  мм<sup>2</sup>, на поверхностях которых с помощью серебряной пасты прикреплялись электрические контакты.

Магнитные свойства монокристаллов определялись из измерений кривых вращающих моментов, которые проводились на торсионном аниметре в постоянных магнитных полях до 12 кЭ в интервале температур 4.2–50 К. На рис.1 представлена температурная зависимость спонтанного магнитного момента вдоль оси  $c$  монокристалла  $GdMnO_3$ , полу-

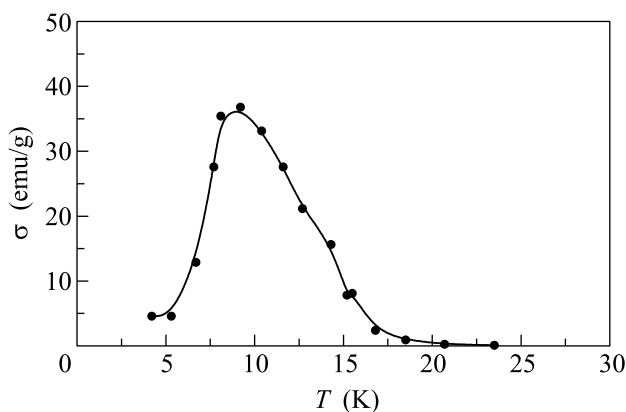


Рис.1. Температурная зависимость спонтанной намагниченности вдоль оси  $c$  кристалла  $GdMnO_3$

ченная из измерений кривых вращающего момента в магнитном поле 3 кЭ. Следует заметить, что данный метод является наиболее чувствительным для обнаружения поперечного слабоферромагнитного момента в скошенных антиферромагнетиках. Из рис.1 видно, что слабоферромагнитный момент возникает ниже  $T_{CA} \approx 20$  К и возрастает с понижением температуры, достигая величины  $35 \frac{c \cdot \text{см}^3}{\Gamma}$  вблизи температуры 8 К, затем намагниченность резко падает, принимая ниже температуры упорядочения ионов  $Gd$  значение  $4 \frac{c \cdot \text{см}^3}{\Gamma}$ , близкое к величине слабоферромагнитного момента марганцевой подсистемы [10]. Эти данные соответствуют результатам прямых измерений намагниченности [9]. Отсутствие вклада в слабоферромагнитный момент от гадолиниевой подсистемы в области низких температур связано, очевидно, с антиферромагнитным упорядочением спинов  $Gd^{3+}$ . Возможно также, что марганцевая и гадолиниевая магнитные подсистемы обладают, как это наблюдалось для редкоземельных ортоферритов [11], различной симметрией.

Помимо магнитных свойств, исследовалась также температурная зависимость диэлектрической посто-

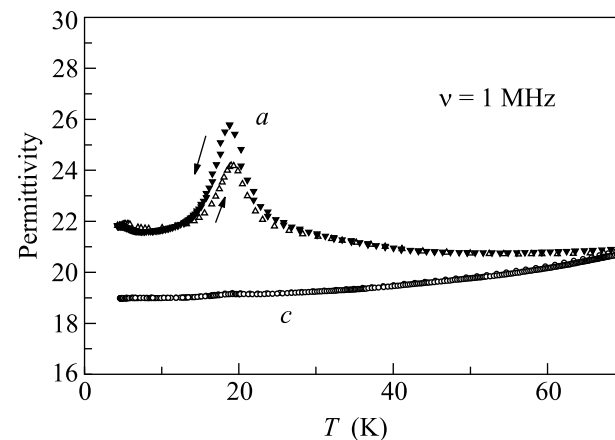


Рис.2. Температурная зависимость диэлектрической постоянной вдоль осей  $a$  и  $c$  кристалла  $GdMnO_3$

янной на частоте 1 мГц (рис.2). Диэлектрическая постоянная  $\epsilon$  рассчитывалась по формуле

$$\epsilon = Cd/\epsilon_0 S,$$

где  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – абсолютная диэлектрическая проницаемость,  $C$  – электрическая емкость кристалла,  $d$  – толщина кристалла,  $S$  – его площадь. Емкость кристалла определялась с помощью автоматизированного LCR-метра (модель E7-12). На этой частоте вдоль оси  $c$  кристалла аномалия на температурной зависимости  $\epsilon_c(T)$  была мала, тогда как

при более низких частотах она проявляется более отчетливо [6]. С понижением температуры в ходе зависимости  $\epsilon_a(T)$  наблюдался резкий скачок диэлектрической постоянной при  $T_{CA} \approx 20$  К, где согласно [9], происходит переход от несоизмеренного синусоидального антиферромагнитного упорядочения  $Mn^{3+}$  к скошенному. Вблизи  $T_{N_2}$  также имелась заметная аномалия диэлектрической постоянной, связанная с антиферромагнитным упорядочением  $Gd^{3+}$ , то есть проявляется тесная связь электрической и магнитной подсистем.

С целью дальнейшего установления корреляции между магнитным и электрическим состояниями системы исследовались зависимости электрической поляризации от внешнего магнитного поля методом, описанным в работе [12]. При наложении внешнего магнитного поля вдоль осей  $a$  и  $c$  не наблюдалось возникновения продольной электрической поляризации во всем температурном интервале 10–50 К. При ориентации магнитного поля вдоль оси  $b$  кристалла, вдоль которой расположены спины ионов  $Mn^{3+}$ , в температурном интервале 10–20 К наблюдались скачки электрической поляризации при некоторых пороговых полях.

На рис.3 представлены зависимости электрической поляризации вдоль различных кристаллографических направлений при температуре 5 К при

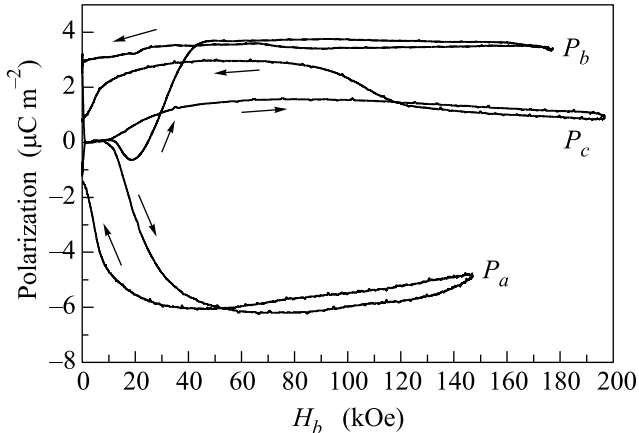


Рис.3. Зависимость электрической поляризации вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  кристалла  $GdMnO_3$  при 5 К после охлаждения от  $T_N = 40$  К в электрическом поле  $E \sim -1500$  В/см

$H \parallel b$ , которые были получены после предварительного охлаждения кристалла  $GdMnO_3$  в электрическом поле  $E = -1500$  В/см. Видно, что наиболее резкое возрастание поляризации происходит вдоль осей  $a$  и  $b$  кристалла в пороговом поле  $H_{cr} \sim 40$  кЭ, а вдоль оси  $c$  зависимость  $P_c(H_b)$  имела более плавный ха-

рактер. Отметим, что изменение электрической поляризации вдоль оси  $a$  кристалла с ростом поля имело другой знак по сравнению с наблюдаемой для осей  $b$  и  $c$ . Зависимость электрической поляризации от магнитного поля обнаруживала значительный гистерезис по полю. Следует отметить, что индуцированная магнитным полем электрическая поляризация вдоль осей  $b$  и  $a$  изменяла величину и знак в зависимости от знака приложенного электрического поля (рис.4), что связано, по-видимому, с существованием элек-

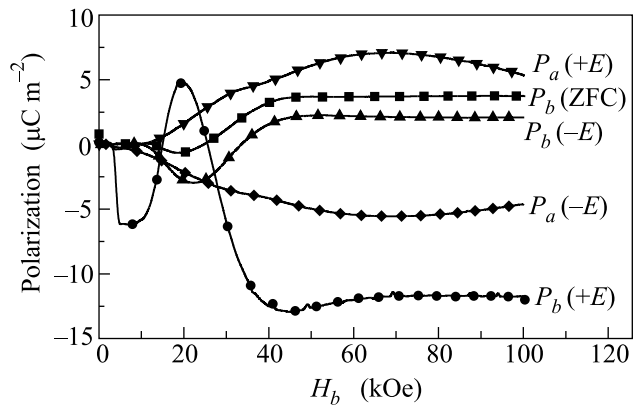


Рис.4. Зависимость электрической поляризации вдоль осей  $a$  и  $b$  при охлаждении от  $T_N$  в отсутствие электрического поля (ZFC), и при  $E \sim +1500$  (+E) и  $-1500$  (-E) В/см при 7 К

трических доменов, имеющих различный знак поляризации.

На рис.5 приведена зависимость продольной электрической поляризации при  $H \parallel b$ :  $P_b(H_b)$ , снятая при

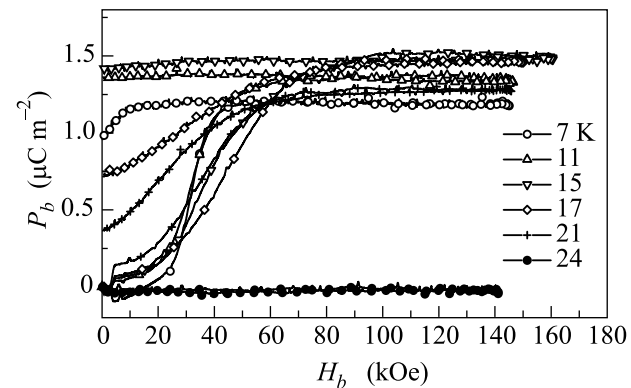


Рис.5. Изотермы полевой зависимости электрической поляризации вдоль оси  $b$  при  $H \parallel b$

различных температурах в отсутствие электрического поля. При  $T > 21$  К электрическая поляризация резко уменьшается, что связано, по-видимому, с переходом в несоизмеренное синусоидальное состояние.

Следует отметить, что величина порогового поля, вызывающего этот необычный переход, слабо зависела от температуры. Обращает на себя внимание внешнее сходство полученных результатов для  $GdMnO_3$  с данными работ [6, 7] для  $TbMnO_3$  и  $DyMnO_3$ , в которых исходная электрическая поляризация направлена вдоль оси  $c$ . При приложении магнитного поля  $H \parallel b$  эта поляризация в случае  $TbMnO_3$  и  $DyMnO_3$  переориентируется к оси  $a$  при пороговом значении поля. При этом величина эффекта в  $TbMnO_3$  и  $DyMnO_3$  существенно больше, чем в  $GdMnO_3$ .

Поскольку использованный метод измерения позволяет зафиксировать лишь изменение поляризации в магнитном поле, а не сам факт ее существования в  $H = 0$ , сделать однозначный вывод о существовании спонтанной электрической поляризации достаточно затруднительно. В пользу ее существования в  $GdMnO_3$  в направлении, перпендикулярном оси  $c$ , при  $T < T_{CA}$  свидетельствуют разные знаки изменения  $P_a$  и  $P_b$  при охлаждении в электрических полях разных знаков. Если допустить, следуя работе [13], что ниже  $T_{CA} \sim 20$  К магнитная структура Gd является частично модулированной, то это также может объяснить сосуществование электрической поляризации и скошенной структуры при этих температурах.

В то же время, нельзя полностью исключить и другой сценарий, а именно, спонтанная электрическая поляризация в  $GdMnO_3$  отсутствует, в соответствии с данными работы [6], однако приложение магнитного поля вдоль оси  $b$  вызывает переход к соразмерной модулированной структуре, аналогичной наблюдаемой в  $TbMnO_3$  и  $DyMnO_3$ . Такая структура уже допускает существование электрической поляризации. В этом случае зависимость знака поляризации от направления электрического поля можно попытаться объяснить эффектами пиннингования синусоидальной несоразмерной магнитной структуры на различных дефектах. Приложение электрического поля может индуцировать электрическую поляризацию, которая при выключении поля может частично сохраняться и при  $T < T_{CA}$  и влиять на вид кривых  $P(H)$ .

Что касается физического смысла наблюдаемых пороговых полей при намагничивании вдоль направления магнитных моментов ионов  $Mn^{3+}$ , то можно было бы предположить (как это было сделано в работе [7]), что это поля спин-флоп-перехода Mn моментов от оси  $b$  к оси  $c$  кристалла. Однако оценка величины этих полей из значений частот антиферромагнитного резонанса  $\nu_{AFMR}$ , которые примерно такие же, как в  $LaMnO_3$ , то есть  $\sim 20$  см $^{-1}$  [14], дает:  $H_{кр} \approx 200$  кЭ, что существенно превышает экспериментально на-

блюдаемые значения. Другой возможностью является индуцированный полем переход с изменением волнового вектора соразмерной магнитной структуры (в случаях  $TbMnO_3$  и  $DyMnO_3$  [6]) или, как указывалось выше, переход от скошенной структуры к соразмерной (в случае  $GdMnO_3$ ). Последняя может быть сегнетоэлектрической и обладать другими компонентами вектора электрической поляризации. Выигрыш в зеемановской энергии за счет большой величины восприимчивости Mn подсистемы вдоль оси  $b$  в соразмерной фазе может способствовать такому переходу.

Мы обнаружили, что указанный фазовый переход в  $GdMnO_3$  сопровождается возникновением индуцированных магнитным полем магнитострикционных деформаций. На рис.6 приведены зависимости магнитострикции вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  кристалла от

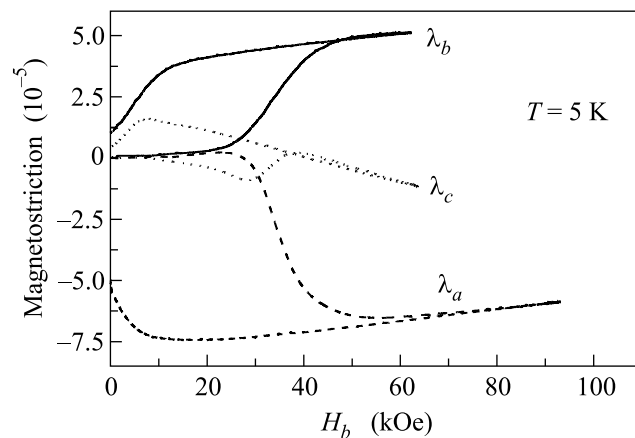


Рис.6. Зависимость магнитострикции  $GdMnO_3$  вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  от магнитного поля  $H \parallel b$  при 5 К

магнитного поля  $H \parallel b$  при температуре 5 К. Видно, что деформация кристалла носит анизотропный характер. Подобные зависимости магнитострикции от магнитного поля наблюдались во всем интервале температур 5–21 К, причем пороговые поля, полученные из измерения магнитострикции и магнитоэлектрического эффекта, согласуются между собой. Следует отметить, что в исследуемых соединениях  $RMnO_3$  со структурой перовскита, в согласии с [6, 8], сегнетоэлектрический переход является, по-видимому, несобственным, что и объясняет его возникновение в кристаллах с центросимметричной парафазой [1].

Тот факт, что полученные нами результаты отличаются и от данных работы [6] и от данных [7], может быть объяснен тем, что  $GdMnO_3$  находится на границе существования сегнетоэлектрической фазы, поэтому небольшие структурные особенности кристаллов, полученных по различным технологиям, мо-

гут приводить к возникновению или исчезновению спонтанной электрической поляризации.

В заключение еще раз отметим, что наблюдалась аномалия диэлектрической постоянной вдоль оси  $a$  кристалла вблизи  $T_{CA} = 20$  К, где происходит переход от несоизмерной синусоидальной структуры в скошенное антиферромагнитное состояние. При температурах ниже  $T_{CA}$  при  $H \parallel b$  обнаружено изменение электрической поляризации вдоль осей  $a$  и  $b$  кристалла, которая при охлаждении кристалла ниже  $T_N$  в электрическом поле меняла знак в зависимости от знака электрического поля. Обнаружена корреляция между магнитоэлектрическими и магнитоупругими свойствами. Установлено, что  $GdMnO_3$  является новым сегнетомагнетиком со структурой перовскита.

Авторы выражают благодарность В. В. Глушкову за предоставление установки и помощь в проведении измерений диэлектрической постоянной, З. А. Казей за помощь в кристаллографической ориентации монокристаллов, а также А. К. Звездину за ценные указания при обсуждении результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (# 04-02-16592 и # 03-02-16445).

1. Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис, УФН **137**, 415 (1982).

2. Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, С. П. Соловьев, Кристаллография **5**, 520 (1960).
3. H. Schmid, Intern. J. Magn. **4**, 337 (1973).
4. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 107207 (2004).
5. M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frohlich et al., Nature **419**, 818 (2002).
6. T. Goto, T. Kimura, G. Lawes et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 257201 (2004).
7. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., Nature **426**, 55 (2003).
8. H. Kuwahara, K. Noda, J. Nagayama, and S. Nakamura, *Int. Conf. On Strongly Correlated Electron Systems*, Karlsruhe, Germany, p.124, 2004.
9. J. Hemberger, S. L. Lobina, H.-A. Krug von Nidda et al., Phys. Rev. **B70**, 024414 (2004).
10. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, В. Д. Травкин, Письма в ЖЭТФ **68**, 331 (1998).
11. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных манганитах*, М.: Наука, 1979.
12. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Д. В. Белов и др. Письма в ЖЭТФ **69**, 302 (1999).
13. J. Zukrowski, M. Wasniowska, Z. Tarnawski, and K. Krop, Acta Physica Polonica, **B34**, 1533 (2003).
14. А. А. Мухин, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin et al., J. Magn. Magn. Mater. **272–276**, 96 (2004).