

КВАДРАТИЧНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И РОЛЬ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МУЛЬТИФЕРРОИКА BaMnF_4

А. К. Звездин^{a}, Г. П. Воробьев^b, А. М. Кадомцева^b,
Ю. Ф. Попов^b, Д. В. Белов^b, А. П. Пятаков^{a,b}*

^a *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 24 ноября 2008 г.

Проведены экспериментальные исследования магнитоэлектрических эффектов в сильных магнитных полях до 250 кЭ и их теоретический анализ на основе рассмотрения магнитной симметрии кристалла. Наличие компонент тензора квадратичного магнитоэлектрического эффекта, соответствующих компонентам электрической поляризации вдоль осей b и c , говорит о том, что в моноклинной симметрии кристалла имеют место триклинные искажения. Аномальная зависимость индуцированной магнитным полем поляризации $P_a(H_b)$ может быть связана с пироэлектрическим эффектом, вызванным магнитокалорическим нагревом образца. Измерения кривых вращающих моментов указывают на отклонение ориентации спинов от оси b на 9° .

PACS: 75.80.+q

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегнетомагнетик BaMnF_4 (по современной терминологии — мультиферроик) привлекает к себе большое внимание уже несколько десятилетий (см., например, обзор [1] и цитируемые в нем работы, а также более поздние публикации [2–10]). Он принадлежит к классу изоструктурных кристаллов типа BaMF_4 , где $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Mg, Zn}$. При комнатной температуре все эти соединения являются парамагнетиками; их кристаллическая структура описывается орторомбической пространственной группой $A2_1am$ (постоянные решетки $a = 5.9845 \text{ \AA}$, $b = 15.098 \text{ \AA}$, $c = 4.2216 \text{ \AA}$) в стандартных обозначениях (или C_{2v}^{12} по Шенфлису). Группа $A2_1am$ включает в себя винтовую ось второго порядка 2_1 , параллельную оси a со сдвигом на $a/2$, зеркальную плоскость a , перпендикулярную оси b со скользящим

сдвигом вдоль оси a на $a/2$, две зеркальные плоскости m , перпендикулярные оси c , расположенные в точках $z = 0, c/2$, и соответствующие трансляции. В отличие от других фторидов соединение BaMnF_4 является пироэлектриком, в нем помимо температур сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения ($T_C \approx 1113 \text{ K}$, $T_N \approx 25 \text{ K}$ [10–12]) наблюдается еще один структурный фазовый переход при $T_0 \approx 250 \text{ K}$ к несоразмерной моноклинной фазе, которая сохраняется вплоть до низких температур. В BaMnF_4 спонтанная электрическая поляризация \mathbf{P}_s параллельна оси a . Симметрия допускает существование антисегнетоэлектрического упорядочения вдоль оси b , но запрещает таковое вдоль оси c .

Структурный фазовый переход в несоразмерную структуру при $T_0 = 250 \text{ K}$ в BaMnF_4 описывается волновым вектором $\mathbf{q} = (\mu, 0.5, 0.5)$, где $\mu = 0.39$. В плоскости bc происходит удвоение периодов кристаллической структуры вдоль осей b и c . Установлено,

*E-mail: zvezdin@gmail.com

что этот переход при $T_0 = 250$ К является сегнетоэластическим.

Магнитоэлектрические свойства до настоящего времени недостаточно изучены. Примером тому могут служить разрешаемые симметрией, но до сих пор не обнаруженные линейный магнитоэлектрический эффект и слабый ферромагнетизм, наведенный сегнетоэлектрической поляризацией (как полагают, эти эффекты исчезают при усреднении по объему вследствие наличия несоответствующей структуры). Квадратичный магнитоэлектрический эффект хотя и наблюдался [2], но только для компонент тензора, соответствующих поляризации вдоль оси a кристалла, в то время как наличие отличных от нуля других компонент квадратичного эффекта может служить чувствительным индикатором искажений симметрии, вызванных возникновением несоответствующей фазы. Поскольку в BaMnF_4 присутствуют как магнитное, так и электрическое упорядочение, можно ожидать в нем термоиндуцированных пирозлектрических и магнитокалорического эффектов, а также магнитоэлектрического эффекта, в котором связь магнитной и электрической подсистем осуществляется посредством нагрева образца.

В настоящей работе впервые проведены измерения электрической поляризации, индуцированной сильным магнитным полем до 250 кЭ при различных направлениях поляризации и магнитного поля, а также кривых вращающих моментов в статических магнитных полях до 12 кЭ в монокристалле BaMnF_4 в интервале температур 4.2–150 К. Приводится их интерпретация на основе рассмотрения группы кристаллической и магнитной симметрии кристалла, а также анализа магнитной структуры и индуцированных магнитным полем фазовых переходов. Объясняется необычная температурная зависимость величины поляризации, наведенной магнитным полем, $\Delta P_a(H_b)$, на основе анализа магнитокалорических и пирозлектрических явлений в материале.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Магнитоэлектрические измерения проводились в импульсных магнитных полях до 250 кЭ путем измерения электрического заряда на электродах, прикрепленных к граням образца, перпендикулярным направлению измеряемой поляризации (подробнее о методике см. работу [13]). Проведенные нами измерения электрической поляризации, индуцированной магнитным полем вдоль различ-

ных кристаллографических направлений, показали, что продольный квадратичный магнитоэлектрический эффект максимален вдоль оси a кристалла ($\Delta P_a(H_a) \approx 70$ мкКл/м² при 4.2 К в поле 250 кЭ), вдоль которой направлена спонтанная электрическая поляризация (рис. 1а). Поперечная электрическая поляризация $\Delta P_b(H_a)$ также квадратично зависела от магнитного поля и была максимальной при 30 К, уменьшаясь с ростом температуры (рис. 1б).

Продольная электрическая поляризация $\Delta P_c(H_c)$ (рис. 1в) имела более сложный характер и качественно отличалась от $\Delta P_a(H_a)$. С ростом поля при $T = 4.2$ К наблюдался максимум отрицательной электрической поляризации в поле около 50 кЭ, после чего поляризация уменьшалась по абсолютной величине и изменяла знак при 200 кЭ. С повышением температуры вплоть до $T_N = 25$ К характер зависимости $\Delta P_c(H_c)$ сохранялся, а максимум отрицательной электрической поляризации смещался в область больших полей (примерно 100 кЭ). Сложная зависимость $\Delta P_c(H_c)$ указывает на трансформацию магнитоэлектрических взаимодействий и, возможно, связана с изменением магнитной структуры в сильном поле, в частности за счет подавления модулированной структуры, как это наблюдалось нами в BiFeO_3 [14].

При ориентации магнитного поля вдоль оси b наблюдались аномалии магнитоэлектрического эффекта при спин-флоп-переходе ($H_{cr} \approx 10$ кЭ). На рис. 1г приведены полевые зависимости продольного магнитоэлектрического эффекта $\Delta P_b(H_b)$. Видно, что после скачка электрической поляризации при $H \approx 10$ кЭ с ростом поля наблюдается квадратичный эффект, связанный с изменением магнитной симметрии от $2'$ к 2 . В поле $H \approx 10$ кЭ, параллельном оси b , также наблюдались скачки электрической поляризации вдоль осей a и c (рис. 1д,е); при этом величина поперечной электрической поляризации вдоль оси c возрастала с понижением температуры, а вдоль оси a уменьшалась, обращаясь в нуль при $T = 4.2$ К.

На рис. 2 приведены кривые вращающих моментов в плоскости bc . Ниже температуры Нееля видны четкие аномалии (скачки) при ориентации поля под углом $90 \pm 9^\circ$ к оси b ($\varphi \approx 150^\circ$ на рис. 2).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В высокосимметричной ромбической фазе ($2mm$) кристалла BaMnF_4 линейный магнито-

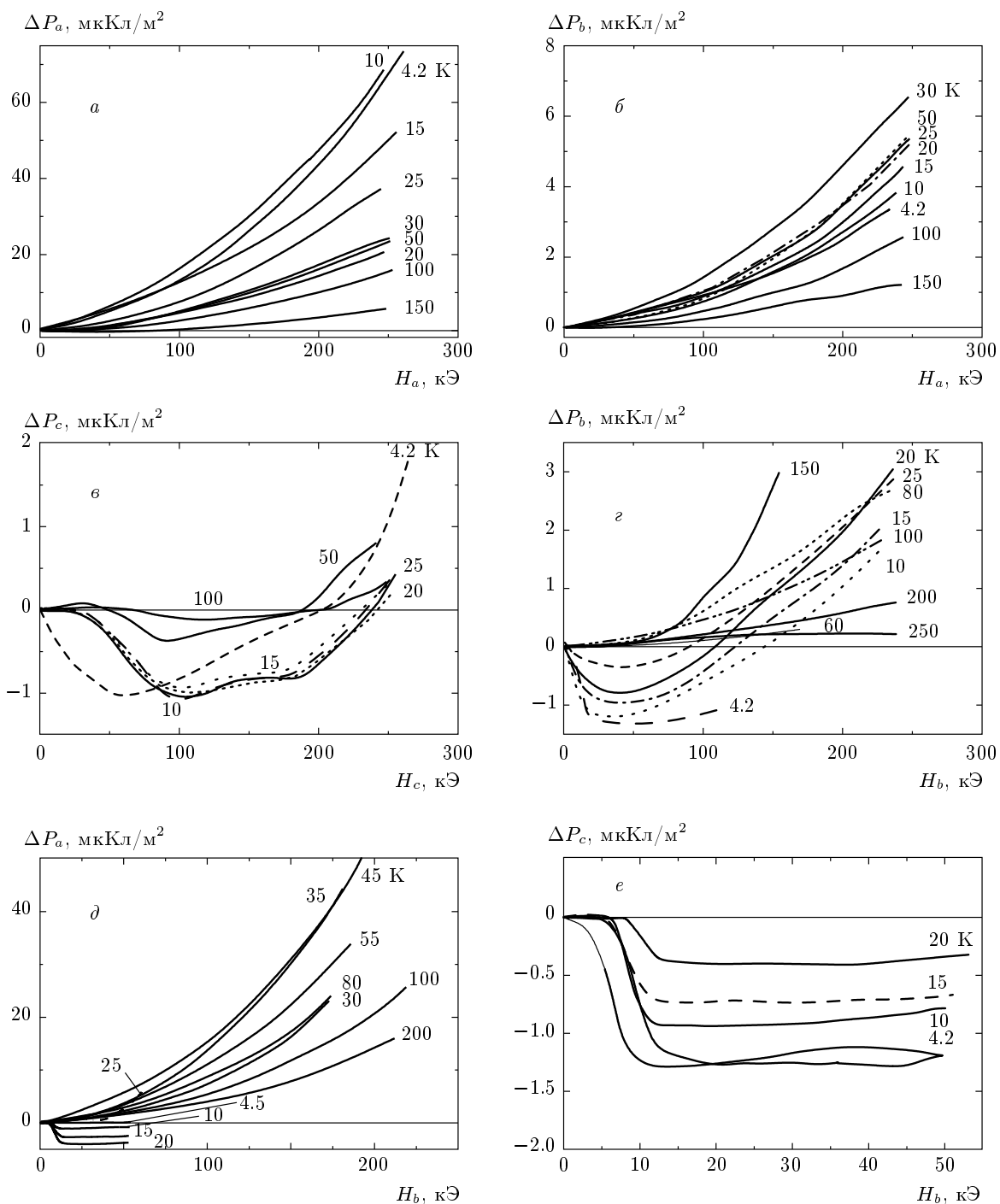


Рис. 1. Магнитоэлектрические зависимости $\Delta P_a(H_a)$, $\Delta P_b(H_a)$, $\Delta P_c(H_c)$, $\Delta P_b(H_b)$, $\Delta P_a(H_b)$, $\Delta P_c(H_b)$ в импульсном магнитном поле

электрический эффект, очевидно, отсутствует, а квадратичный определяется соотношением

$$\Delta P_i = \beta_{ijk} H_j H_k, \tag{1}$$

где индексы « i », « j », « k » могут принимать значения « x », « y », « z » в декартовой системе координат $(x, y, z) \equiv (a, b, c)$, а магнитоэлектрический тензор третьего ранга равен [15]

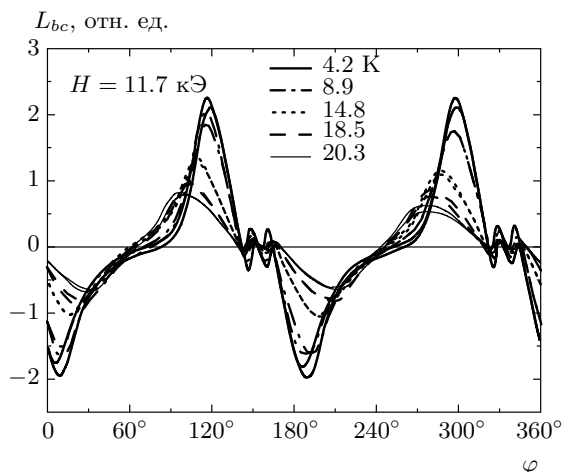


Рис. 2. Кривые вращающих моментов в статическом магнитном поле $H = 11.7$ кЭ

$$\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{35} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь коэффициенты β_{nm} связаны с коэффициентами тензора третьего ранга стандартными правилами пересчета:

$$\beta_{in} = \beta_{ijk} \quad (jk \rightarrow n = 1, 2, \dots, 6).$$

Принято считать, что структурный фазовый переход при $T = 250$ К является переходом в фазу типа несоизмерный несобственный сегнетоэластик со средней моноклинной симметрией ($P2_1$) [2, 3]. Искажения исходной орторомбической структуры в низкотемпературной фазе невелики; они могут быть характеризованы углом моноклинной дисторсии ($\alpha \sim 10^{-2}$ [2]). Естественно принять величину α за параметр малости, характеризующий изменения физических величин, происходящие при переходе из орторомбической фазы в моноклинную.

В моноклинной фазе компоненты β_{14} , β_{25} , β_{36} магнитоэлектрического тензора становятся отличными от нуля. Очевидно, что их величины пропорциональны α . Аналогично, соответствующие изменения не равных нулю компонент тензора (2) также порядка α , т. е. $\Delta\beta_{11}/\beta_{11} \sim \alpha$ и т. д.

Согласно работе [2], в BaMnF_4 коэффициенты $\beta_{11} = 1.1 \cdot 10^{-19}$ с/А, $\beta_{13} = -1.6 \cdot 10^{-19}$ с/А, что согласуется с результатами наших измерений ($\beta_{11} = (0.8-1.6) \cdot 10^{-19}$ с/А в температурном интервале 4.2–15 К) и близко по порядку величины к подобным коэффициентам в ViFeO_3 (порядка 10^{-19} с/А

при 4.2 К [16]), хотя и несколько меньше, чем в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($10^{-18}-10^{-17}$ с/А при 15 К) [17] и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10^{-17} с/А при 4.2 К [18]). О других коэффициентах тензора β_{ijk} в BaMnF_4 в литературе нет данных. Авторы работы [2] провели измерения квадратичного магнитоэлектрического эффекта BaMnF_4 в плоскостях ac и bc кристалла, обнаружив при этом весьма любопытный скачок электрической поляризации неясного происхождения, который, по-видимому, затруднил определение коэффициентов β_{xyy} и β_{xyx} .

Отметим, что, согласно формуле (1), в данном случае, т. е. в кристалле, обладающем моноклинной симметрией 2, с осью второго порядка, параллельной оси x , компоненты электрической поляризации ΔP_y и ΔP_z обращаются в нуль, если внешнее магнитное поле направлено по осям кристалла, как это полагалось в данном эксперименте. Однако точечная группа 2, предложенная в работах [1–4] для описания усредненной симметрии BaMnF_4 при $T < T_0$, является, в известном смысле, приближенной симметрией. Действительно, в силу того, что кристаллографическая структура BaMnF_4 при $T < T_0$ является несоизмерной по оси x , элемент симметрии 2, очевидно, нарушается [1]. Поэтому, строго говоря, средняя симметрия должна понижаться до триклинной, в которой все элементы матрицы (2) отличны от нуля [1]. Конечно, отличие «триклинного» тензора β_{ijk} от «моноклинного» (2) является в данном случае малым с параметром малости порядка $(a/\lambda)\alpha^{1/2}$, где λ — длина волны модуляции в несоизмерной фазе.

Рассмотрим с этой точки зрения данные эксперимента (рис. 1б,г,е). Действительно, при $T < T_0$ измеренные значения коэффициентов β_{21} , β_{24} , β_{34} по крайней мере на порядок меньше, чем β_{11} (рис. 1а), и это естественно связано с малостью триклинных искажений.

При $T < T_N$ в поведении магнитоэлектрического эффекта возникают новые особенности, связанные с возникшей магнитной структурой и ее перестройкой под влиянием внешнего магнитного поля. Остановимся на этом вопросе подробнее. Для дальнейшего продвижения необходимо определить основное состояние материала, т. е. магнитную и кристаллическую структуру в низкосимметричных фазах в терминах намагниченности \mathbf{M} и вектора антиферромагнетизма \mathbf{L} . Нейтронные исследования дают противоречивую информацию об основном состоянии вектора \mathbf{L} . Согласно работе [10], вектор \mathbf{L} параллелен оси b , а по данным работ [11, 12], он лежит в плоскости bc под углом примерно 9° к оси b .

Наши измерения кривых вращающих моментов (рис. 2) свидетельствуют в пользу отклонения вектора антиферромагнетизма от оси b , причем углы, при которых наблюдаются аномалии (скачки), отстоят от среднего положения как раз на углы $\pm 9^\circ$. Эти скачки не могут быть объяснены 180-градусной переориентацией («срывом») слабоферромагнитного момента, существование которого вдоль оси c утверждается в работах [1, 12, 19]. (Изломы такого вида наблюдались бы только при переориентации слабоферромагнитного момента из положения «по полю» в положение «против поля», что крайне маловероятно.) Качественно приведенные выше кривые вращающих моментов могут быть объяснены наличием четырех (эффективно — двух) фаз с направлением векторов антиферромагнетизма вдоль указанных направлений и фазовым переходом между ними в области скачков. Однако количественное описание этих кривых требует учета наличия антиферромагнитных доменов, что выходит за рамки задач данной статьи.

Таким образом магнитная структура в основном состоянии имеет вид $\mathbf{L} = (0, L_y, L_z)$, где $(L_z/L_y) = \text{tg } \psi$, где $\psi = 9^\circ$, $\mathbf{M} \approx 0$. Это небольшое отклонение спинов от оси y может быть интерпретировано как следствие «моноклинного» вклада в энергию анизотропии типа $K_{yz}L_yL_z$. Величина K_{yz} , очевидно, пропорциональна моноклинным искажениям структуры при $T < T_0$, т.е. $|K_{yz}/K_{rh}| \sim \alpha$, где K_{rh} — характерная величина «орторомбического» вклада в магнитную анизотропию.

В магнитном поле происходит трансформация антиферромагнитной структуры, т.е. спин-флип- и спин-флоп-переходы в зависимости от направления магнитного поля относительно исходной ориентации вектора антиферромагнетизма. В нулевом приближении по параметру α их можно характеризовать следующим образом:

при $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$

$$\mathbf{M} = (\chi_\perp H, 0, 0), \quad \mathbf{L} = (0, L_y, 0), \quad (3a)$$

при $\mathbf{H} = (0, H, 0)$

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= (0, \chi_\parallel H, 0), & \mathbf{L} &= (0, L_y, 0), & H < H_{SF}, \\ \mathbf{M} &= (0, \chi_\perp H, 0), & \mathbf{L} &= (0, 0, L_z), & H > H_{SF}, \end{aligned} \quad (3б)$$

при $\mathbf{H} = (0, 0, H)$

$$\mathbf{M} = (0, 0, \chi_\perp H), \quad \mathbf{L} = (0, L_y, 0), \quad (3в)$$

где χ_\perp и χ_\parallel — перпендикулярная и параллельная восприимчивости материала, H_{SF} — поле

спин-флоп-перехода ($H_{SF} \sim 10^4$ Э в BaMnF_4 [2]). Учет упомянутого выше «моноклинного» вклада в магнитную анизотропию, т.е. выход за рамки нулевого приближения по α , приводит к более громоздким формулам, но не влияет качественно на описанную выше картину.

В тех случаях, когда магнитное поле направлено вдоль осей a и c кристалла, наведенные им компоненты электрической поляризации ΔP_i , $i = x, y, z$ могут быть представлены исходя из тех же простых симметричных соображений, что и при выводе соотношений типа (1), в виде

$$\Delta P_i = a_i M_i^2 + b_i L_y^2 \sim H^2, \quad (4)$$

где a_i , b_i — коэффициенты разложения. Как видно из рис. 1а-в, эти формулы качественно согласуются с измеренными значениями электрической поляризации.

Иная ситуация реализуется при $\mathbf{H} = (0, H, 0)$. В этом случае, как отмечено выше, реализуется спин-флоп-переход в системе ионов Mn, сопровождающийся скачками компонент вектора антиферромагнетизма и намагниченности. Величина скачка, очевидно, максимальна при $T \rightarrow 0$ К и стремится к нулю при $T \rightarrow T_N$. Так же, согласно выражению (4), должны вести себя и скачки электрической поляризации. На рис. 1г,е отчетливо видно, что скачки ΔP_y , ΔP_z и их температурные зависимости по крайней мере качественно укладываются в приведенную схему рассуждений.

Но поведение поляризации ΔP_x имеет озадачивающе обратный характер (рис. 1д). При $T \rightarrow 0$ К и в поле H , параллельном оси y , скачок ΔP_x обращается в нуль и возрастает при $T \rightarrow T_N$. Отметим также, что абсолютные величины измеренной поляризации ΔP_x значительно превышают таковые для компонент y и z .

Вероятная причина такого необычного поведения $\Delta P_x(H)$ может быть обусловлена пирозлектрическим эффектом, возникающим за счет магнитокалорического нагрева образца BaMnF_4 импульсным магнитным полем. Действительно, пирозэффект может быть определен применительно к данному случаю как

$$\Delta P_x^{pyro} = P_s c \Delta T, \quad (5)$$

где P_s — величина спонтанной поляризации, c — константа, зависящая от геометрических параметров решетки и компонент тензора теплового расширения (см., например, работу [19]). Величина ΔT определяется магнитокалорическим эффектом,

$$\Delta T = \frac{T}{c_H} \frac{\partial M_H}{\partial T} \Delta H, \quad (6)$$

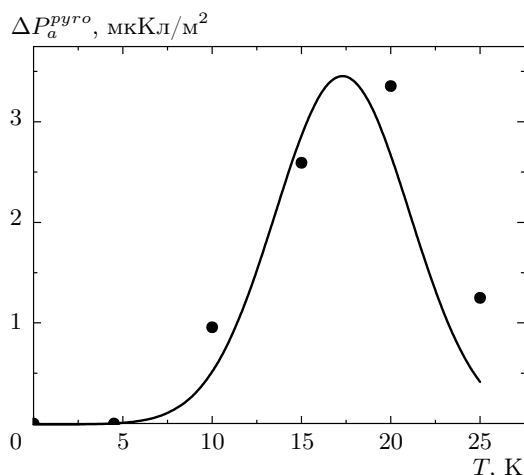


Рис. 3. Схематическая зависимость величины (5) (линия), которая качественно соответствует измеренным на опыте аномалиям (точки)

где c_H — теплоемкость при постоянном поле, M_H — проекция намагниченности на магнитное поле, ΔH — приращение поля. На рис. 3 схематически изображена температурная зависимость величины $\partial M_H / \partial T$, которая качественно соответствует измеренным на опыте аномалиям $\Delta P_x(H_y, T)$ при $T < T_N$.

Нужно заметить, что рассмотренные выше механизмы не исчерпывают все возможности возникновения электрической поляризации, индуцированной импульсным магнитным полем в таком мультиферроике, как BaMnF_4 , обладающем несоизмерной электрической структурой. Для полноты картины следует принять во внимание также пьезоэлектрический отклик, индуцированный магнитострикцией, и флексоэлектрический отклик, с необходимостью возникающий в пространственно-неоднородной несоизмерной структуре под влиянием магнитострикционных деформаций.

Первый из них, пьезоотклик, определяется как

$$\Delta P_\alpha^{piezo} = C_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\beta\gamma}(H),$$

где $\varepsilon_{\beta\gamma}$ — тензор магнитострикционной деформации, $C_{\alpha\beta\gamma}$ — тензор пьезокоэффициентов.

Флексоэлектрический отклик определяется формулой [20]

$$\Delta P_\alpha^{flexo} = f_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial^2 r_\beta(H)}{\partial x_\gamma \partial x_\delta},$$

где $\partial^2 r_\beta / \partial x_\gamma \partial x_\delta$ — производная тензора дисторсии (отличие от нуля последней обуславливает наличие

несоизмерной структуры в BaMnF_4), $f_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — тензор флексоэлектрических коэффициентов.

Мы не преследуем цели дать здесь детальный анализ этих механизмов. Отметим только, что хотя их вклад в наблюдаемую поляризацию обычно меньше рассмотренных выше квадратичного магнитоэлектрического эффекта и пирозффекта, они могут быть ответственны за наблюдаемые нерегулярности полевых зависимостей измеренных магнитоэлектрических кривых (см. рис. 1б,в).

Авторы признательны Хансу Шмиду (Hans Schmid) за интерес, проявленный к проблеме. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-00580) и «Progetto Lagrange-Fondazione CRT».

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Scott, Rep. Prog. Phys. **12**, 1055 (1979).
2. Ph. Sciau, M. Clin, J.-P. Rivera et al., Ferroelectrics **105**, 201 (1990).
3. R. V. Pisarev, B. B. Krichevtsev, P. A. Markovin et al., Phys. Rev. B **28**, 2677 (1983).
4. T. Tsuboi, I. Matsubara, and H. Yamashita, Phys. Rev. B **43**, 6174 (1991).
5. T. Tsuboi and W. Kleemann, Phys. Rev. B **27**, 3762 (1983).
6. Ph. Sciau, J.-P. Rivera, and H. Schmid, Ferroelectrics **97**, 293 (1989).
7. А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов и др., в *Сб. трудов 20-й междунар. школы-семинара НМММ-20*, МГУ, Москва (2006), с. СВ-21.
8. J. F. Scott, F. Habbal, and M. Hidaka, Phys. Rev. B **25**, 1805 (1982).
9. M. Yoshimura, M. Hidaka, T. Mizushima et al., J. Magn. Magn. Mat. **299**, 404 (2006).
10. C. Ederer and N. A. Spaldin, Phys. Rev. B **74**, 024102 (2006).
11. D. E. Cox, S. M. Shapiro, R. A. Gowley et al., Phys. Rev. B **19**, 5754 (1979).
12. E. L. Venturini and F. R. Morgenthaler, AIP Conf. Proc. **24**, 168 (1975).
13. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ЖЭТФ **133**, 156 (2008).

14. Ю. Ф. Попов, А. К. Звездин, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **57**, 65 (1993).
15. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики*, Наука, Москва (1979).
16. С. Tabares-Munoz, J.-P. Rivera, A. Bezinges et al., Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 1051 (1985).
17. B. Howes, M. Pellizone, P. Fisher et al., *Ferroelectrics* **54**, 317 (1984).
18. S. L. Hou and N. Blombergen, *Phys. Rev. A* **138**, 1218 (1965).
19. Р. В. Зорин, Б. И. Альшин, Д. Н. Астров и др., ФТТ **14**, 3103 (1972).
20. А. К. Таганцев, УФН **152**, 423 (1987).