

06,05

Закрутка ромбоэдров, спиновый геликоид и „гигантская“ поляризация в мультиферроике $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

© С.А. Пикин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: pikin@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 23 июня 2015 г.

В окончательной редакции 18 июля 2015 г.)

В инварианте $P_z(\mathbf{M} \otimes \mathbf{M})\Gamma_z$, который был предложен ранее для описания термодинамического потенциала мультиферроика $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, имеющего электрическую поляризацию P_z вдоль оси z геликоида магнитных моментов \mathbf{M} , сделана качественная оценка аксиального вектора Γ_z , исходя из веерообразной структуры атомной ячейки кристалла. Размерные соображения позволяют определить зависимость Γ_z от постоянного дипольного момента октаэдров (ромбоэдров) MnO_6 , которые неизбежно искажаются в параэлектрической фазе в результате структурного превращения, от механической жесткости кристаллической решетки, а также от площади проекции сечения ромбоэдров со скосами, подвергающихся сдвигу. Показано, как эти факторы обуславливают закрутку ромбоэдров.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 14-02-00268).

1. Введение

Спиновые фрустрации и существование сегнетоэлектричества, вызванного магнитным упорядочением, т.е. мультиферроидное поведение, присуще широкому классу кристаллов [1,2]. При этом довольно часто оси спонтанной поляризации и спиновой модуляции — хиральности магнитного геликоида оказываются параллельными друг другу, причем знак хиральности изменяется при изменении направления поляризации на противоположное. Объяснению этих свойств мультиферроиков с геликоидальной магнитной структурой посвящены многие работы [3–6]. Недавно обнаружена так называемая „гигантская“ электрическая поляризация ($P_z \approx 2870 \mu\text{C}/\text{m}^2$) в монокристалле $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [7]. В поликристалле этого материала большое значение P_z наблюдалось ранее [8,9].

Как известно, кристаллическая решетка $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ кристаллизуется в искаженную структуру перовскита, причем решетка подвергается ромбоэдрической дисторсии при охлаждении из-за фазового перехода первого рода при температуре 440 К [7]. Здесь выше температуры 90 К (температуры Нееля T_N) постоянные электрические диполи анизотропных молекулярных группировок ориентированы хаотично и представляют параэлектрическую фазу. Ниже этой температуры происходит упорядочение таких диполей в присутствии геликоидальной закрученности магнитного момента по оси z с волновым вектором \mathbf{q} (рис. 1), причем магнитные ионы марганца образуют треугольные решетки в плоскости xy . Принципиальной особенностью этого мультиферроика является совпадение направлений электрической поляризации, оси магнитной закрутки (ось z), а также оси закрутки ромбоэдров, что указывает на неприменимость теории Мории–Дзялошинского (МД) [10,11],

согласно которой волновой вектор спиновой модуляции, вектор, возникающей электрической поляризации и вектор намагниченности должны быть взаимно перпендикулярными. Примером подобных группировок могут служить искаженные октаэдры MnO_6 из атомов кислорода, в центре которых находится магнитный атом марганца, так что оси октаэдров оказываются разновеликими.

Таким образом, в монокристалле $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ниже температуры 90 К возникает большая электрическая поляризация, вызванная мультиферроидными причинами.

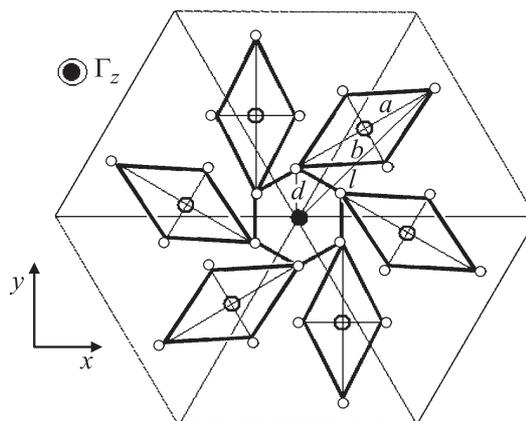


Рис. 1. Вид на структуру $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ вдоль оси третьего порядка z . Показаны в плоскости xy : закрутка ромбоэдров, описываемая псевдовектором Γ_z ; оси лепестков пропеллера — ромбов a и b ; центральный шестиугольник как ступица пропеллера с характерным размером d ; хорда пропеллера l . Ионы кислорода изображены малыми светлыми кружками, ионы марганца в центрах ромбов (в октаэдрической позиции) — большими светлыми кружками, большой черный кружок показывает ион Mn^{4+} в B -позиции.

Подчеркнем, что оси спиральной структуры мультиферроика и закрученности ромбоэдрических ячеек совпадают. Таким образом, настоящая модель и модель Мори—Дзялошинского [10,11] принципиально различаются из-за наличия таких ромбоэдров.

Было показано, что структурные изменения коррелируют с введением немагнитных ионов в Mn-позиции при сохранении концентрации ионов Mn^{4+} [12]. Примесные атомы приводят к структурным дисторсиям из-за несоответствия размеров различных ионов, причем симметрия решетки строго зависит от присутствия редкой земли, и большие структурные дисторсии наблюдаются в манганитах с тяжелыми редкими землями.

Для кристаллической решетки $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ характерно наличие A- и B-позиций, допирование которых редкоземельными ионами модифицирует угол в связи $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$ и, следовательно, свойства манганитов. Сеть связей $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$ играет решающую роль в искажениях решетки манганитов [12]. Анионы кислорода, входящие в октаэдры с катионом Mn^{3+} в их центрах, совершают вместе с такими октаэдрами коллективные наклоны и повороты [12]. Искажения решетки приводят к увеличению дисторсий в октаэдрах MnO_6 . Связь B-позиция Mn—O—Mn значительно возмущается из-за малых размеров A-позиций ионов Ca^{2+} и Mn^{3+} , благодаря чему решетка в кристалле $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ сильно сжимается.

Идея настоящей работы состоит в том, что поляризация \mathbf{P} кристалла есть следствие значительных магнитоупругих напряжений, возникающих в ходе структурного фазового перехода. Этот переход взаимосвязан с установлением антиферромагнитного порядка. Целью работы является оценка аксиального вектора, ответственного за закрутку ромбоэдров и образование геликоидальной магнитной структуры, индуцирующей электрическую поляризацию.

2. Возможности возникновения сегнетоэлектричества в семействе перовскитов $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

Кристалл $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ($\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$) принадлежит семейству перовскитов с упорядочением атомов в A-позиции с общей формулой $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Эта структура содержит трехмерную сеть наклоненных октаэдров, центры которых находятся в позициях B, обычно занятых магнитными атомами мультиферроика. Такая структура стабилизируется под действием высокого давления в присутствии на A'-позиции атомов Яна—Теллера (Mn^{3+} или Cu^{2+}). Из-за больших смещений атомов в A-позиции формируется квадратно-планарная конфигурация [13].

В [14] сообщается о синтезе изоструктурного и гетеровалентного кристалла с мультиферроидным поведением $\text{PbMn}_7\text{O}_{12}$ или $\text{Pb}(\text{Mn}_3^{3+})(\text{Mn}_3^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_{12}$ с различной смешанной валентностью атома Mn в B-позиции. Как и в случае $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ (синтез при давлении

$P = 4 \text{ ГПа}$ и температуре $T = 1273 \text{ К}$ [15]), где присутствуют одиночные пары $6s^2$, здесь пары ионов Pb^{2+} , индуцируют постоянные электрические диполи. Однако в отличие от нецентросимметричной структуры сегнетоэлектрика $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ структура $\text{PbMn}_7\text{O}_{12}$ является центросимметричной (пр. гр. симметрии $R\bar{3}$). Вообще говоря, это семейство кристаллов еще не изучено полностью, в частности $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ и $\text{LaMn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [16], где разделяются магнитные вклады в позициях A'-B.

Напомним, что центросимметричные кристаллические структуры перовскита $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ таковы: при высоких температурах ($> 440 \text{ К}$) — кубическая $Im\bar{3}$ и ромбоэдрическая $R\bar{3}$ при низких температурах ($< 440 \text{ К}$). Эти кристаллы не обладают пьезосвойствами.

Для отыскания электрической поляризации P_z в термодинамическом потенциале Φ необходимо учесть инвариант

$$P_z^2/2\chi_{e0}, \quad (1)$$

где χ_{e0} — диэлектрическая восприимчивость, и, при конечных M , инвариант типа рассматриваемого в [7], а именно

$$P_z(\mathbf{M}\text{rot}\mathbf{M})\Gamma_z, \quad (2)$$

где величина Γ_z является аксиальным вектором (псевдовектором), а величина $(\mathbf{M}\text{rot}\mathbf{M})$ — псевдоскаляр. Величина Γ_z включает некоторую константу взаимодействия релятивистской природы, пропорциональную малому отношению $(v/c)^2$, где c — скорость света, v — микроскопическая скорость. Минимизация Φ по P_z с учетом (1), (2) дает

$$P_z = -\chi_{e0}(\mathbf{M}\text{rot}\mathbf{M})\Gamma_z. \quad (3)$$

Из (3) видно, что поляризация P_z возникает только при наличии модулированного (спираль) магнитного момента M и достаточно мощного псевдовектора Γ_z . Последний можно попытаться оценить феноменологически с учетом основных параметров конструкции кристаллической ячейки $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, а именно упоминавшихся постоянного электрического дипольного момента ромбоэдра p , его жесткости λ и эффективной площади его сечения S .

Величина Γ_z имеет размерность $\text{g} \cdot \text{erg}^{-3/2} \cdot \text{cm}^{-5/2}$ в системе CGS или размерность $\text{kg} \cdot \text{J}^{-3/2} \cdot \text{m}^{-5/2}$ в системе SI, если исходить из размерности инварианта в плотности свободной энергии $[P_z(\mathbf{M}\text{rot}\mathbf{M})\Gamma_z] = \text{erg}/\text{cm}^3$ или J/m^3 в системе SI. В величину Γ_z здесь входит коэффициент релятивистского происхождения, пропорциональный $(v/c)^2$ в системе CGS.

3. Модель атомной ячейки мультиферроика $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

Атомная ячейка мультиферроика $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ в плоскости xu условно напоминает пропеллер (рис. 1) с шестью лепестками (лопастями) — ромбами и централь-

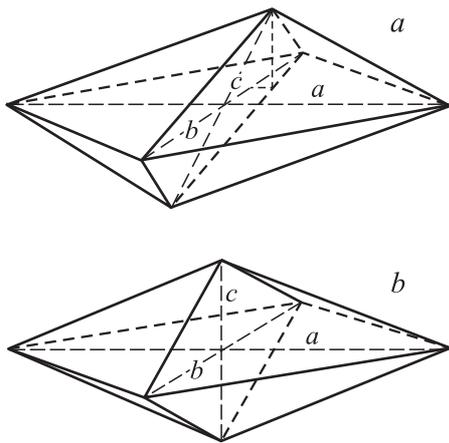


Рис. 2. Искаженный ромбоэдр как лепесток пропеллера. Показаны оси a, b, c ; оси a и b лежат в плоскости xy , ось c составляет некоторые углы с осями a и b (a). Неискаженный ромбоэдр: между всеми осями a, b, c — прямые углы (b).

ным шестиугольником, в вершинах которых находятся атомы кислорода, а в центрах — атомы марганца [7]. В трехмерном виде каждый лепесток соответствует искаженному ромбоэдру с осями a, b, c , причем ось c не перпендикулярна плоскости xy (рис. 2, a). Оси c согласованно повернуты вокруг оси z вместе с поворотами ромбоэдров в плоскости xy . Ромбоэдрические группировки атомов обладают электрическим дипольным моментом p , направления которого у разных ромбоэдров различно в немультiferроидной фазе (выше температуры Нееля), и, в среднем, она не обладает поляризацией. Напротив, в нецентросимметричном кристалле $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$ не являющемся мультiferроиком ($T_N = 22$ и 55 К), сегнетоэлектрическая фаза существует при высокой температуре. Большой дипольный момент p препятствует образованию модулированной структуры мультiferроика, имея тенденцию обеспечивать однородность поляризации, не зависящей от магнитной упорядоченности. Большая жесткость конструкции „пропеллера“ λ (модуль сдвига) должна препятствовать его закрутке. „Мощность пропеллера“ с лепестками — ромбоэдрами падает с увеличением площади S (проекция сечения ромбоэдра по его ребрам, перпендикулярная плоскости с осями a и b), на которую действуют механические силы сдвига, стремящиеся исказить ромбоэдр (и создать вращающий момент сил). Неискаженный ромбоэдр с большой площадью сечения S , когда ось c перпендикулярна осям a и b , показан на (рис. 2, b). Аксиальный вектор Γ_z зависит от материальной среды (кристалла) и растет с увеличением ее плотности ρ .

Пропеллерообразность атомных ячеек дает возможность оценить аксиальный вектор Γ_z из соображений размерности. Один из вариантов такого пропеллера с шестью лепестками (по мотивам работы [7]) изображен на рис. 1.

4. Закрутка структуры ячейки у кристаллов типа $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

Запишем Γ_z в виде

$$\Gamma_z = Nv(v/c)^2(\rho/p\lambda S)(\mathbf{n}_a \cdot \mathbf{n}_c)(\mathbf{n}_d \cdot \mathbf{n}_c)[\mathbf{n}_a \times \mathbf{n}_d], \quad (4)$$

четном по единичным векторам $\mathbf{n}_a, \mathbf{n}_b, \mathbf{n}_c, \mathbf{n}_d$ (эта четность объясняется эквивалентностью направлений \pm у данных векторов), v — безразмерная постоянная, N — число лепестков-ромбов в атомной ячейке. Будем считать, что наибольшее взаимодействие для одного лепестка дают атомы Mn, взаимодействующие через атомы кислорода и лежащие на осях d и a . В выражении (4) \mathbf{n}_a — направлен по длинной оси ромбоэдра (ось ромба в плоскости xy), \mathbf{n}_b — направлен по короткой оси ромба в плоскости xy , вектор \mathbf{n}_c — лежит на оси ромбоэдра, соединяющая кислородные вершины на выходе из плоскости xy и проходит через центр искаженного ромбоэдра. Вектор \mathbf{n}_c составляет некоторые углы с векторами \mathbf{n}_a и \mathbf{n}_d , а перпендикуляр, проведенный из вершины ромбоэдра к плоскости, не совпадает с точкой пересечения осей a и b . Таким образом, ось искаженного ромбоэдра с не перпендикулярна плоскости xy , что соответствует конечным значениям скалярных произведений

$$(\mathbf{n}_a \cdot \mathbf{n}_c) \quad \text{и} \quad (\mathbf{n}_d \cdot \mathbf{n}_c) \quad (5)$$

(см. рис. 1); \mathbf{n}_d — единичный вектор на оси центрального шестиугольника в плоскости xy , играющего роль „ступички пропеллера“; вектор \mathbf{n}_d повернут на некоторый угол по отношению к вектору \mathbf{n}_a (и к вектору \mathbf{n}_b) в плоскости xy . Псевдовектор Γ_z имеет релятивистскую природу, поэтому его величина мала в силу малости безразмерного отношения $(v/c)^2$. Самая длинная линия (условно — хорда l) соединяет носок „лопасти пропеллера“ и центр внутреннего шестиугольника, хорда составляет некоторый угол с осью a . В этом случае также нет осей второго порядка, но векторное произведение

$$[\mathbf{n}_a \times \mathbf{n}_d], \quad (6)$$

не равно нулю, играет, видимо, главную роль, так как соответствует максимальному взаимодействию между атомами марганца и кислорода. В противном случае роль вектора \mathbf{n}_a может играть единичный вектор \mathbf{n}_l , направленный по хорде.

Наличие шестигранника в основании (на оси) пропеллера неизбежно, так как ромбы не могут сходиться в одной точке (один атом кислорода в вершине ромбоэдра). „Мощность“ закручивающегося „пропеллера“ пропорциональна числу его лепестков-ромбов $N = 6$. Она тем меньше, чем больше жесткость λ и диполь p ромбоэдра, а также площадь S упомянутой проекции сечения ромбоэдра, которое испытывает сдвиг при наличии соответствующей деформации. Своего рода закрутка таких искаженных ромбоэдров обусловлена некоторым

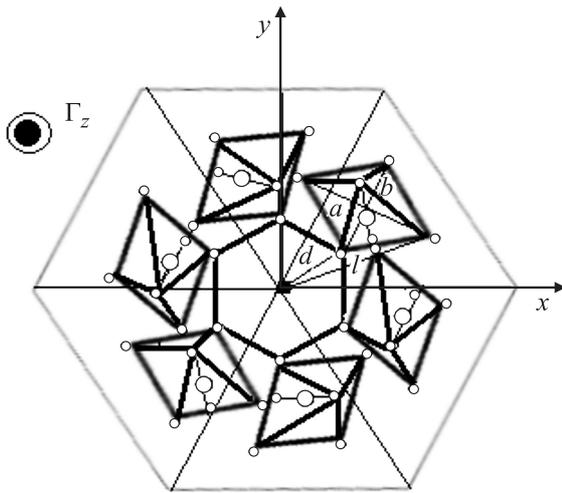


Рис. 3. Структура типа $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ с искаженными ромбоэдрами, если за их закрутку отвечает момент сил, пропорциональный псевдовектору $[\mathbf{n}_b \times \mathbf{n}_d]$ (см. (7)). Обозначения те же, что на рис. 1.

углом между осями d и a, d (и b). Векторы \mathbf{n}_c и \mathbf{n}_a , \mathbf{n}_b не перпендикулярны друг другу, и поэтому скаляры $(\mathbf{n}_a \cdot \mathbf{n}_d)$ и $(\mathbf{n}_d \cdot \mathbf{n}_c)$ отличны от нуля (см. (5)). Векторы \mathbf{c} поворачиваются вслед за поворотами ромбоэдров, так что величина Γ_z остается постоянной во всей атомной ячейке.

Аксиальность создается векторным произведением $[\mathbf{n}_a \times \mathbf{n}_d]$ (см. (6)). Другой (более реалистичный) вариант пропеллерообразности ячейки дан на рис. 3 [17]. Здесь за аксиальность отвечает векторное произведение

$$[\mathbf{n}_b \times \mathbf{n}_d]. \quad (7)$$

Мультиферроидное возникновение сегнетоэлектричества сопровождается структурным фазовым переходом, что удобно феноменологически описывать разными константами хиральности и соответственно разными несоизмеримыми волновыми векторами q_z и k_z . Разложение по этим векторам с учетом констант хиральности дает малые поправки к температурам фазовых переходов по магнитному и структурному параметрам порядка, которые возникают в разных температурных точках. Минимизация соответствующего термодинамического потенциала дает значения q_z и k_z . Оси геликоидальных распределений магнитного и структурного параметров в треугольных решетках совпадают с осью поляризации, если применима модель (1)–(3), но неприменима теория МД. Это имеет место как в центросимметричных, так и нецентросимметричных кристаллах. О применимости теории МД в плоских треугольных антиферромагнитных решетках см., например, в [18].

Магнитная модуляция индуцирует решеточную модуляцию посредством спин-решеточного взаимодействия, называемого обменной стрикцией [18]. Стрикционные эффекты понижают термодинамический потенциал на

отрицательные поправки $\delta\Phi$, откуда следует, что

$$k_z = 2q_z \quad (8)$$

для типичных мультиферроиков [19], и, по данным нейтрографии, соотношение (8) выполняется с большой точностью, в том числе и для кристалла $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [17]. Таким образом, волновой вектор кристаллографической хиральности в 2 раза больше волнового вектора магнитного геликоида (хиральности).

5. Заключение

В данной работе предпринята попытка оценить, исходя из размерных соображений, вращающий момент сил, действующий в системе искаженных октаэдров MnO_6 в атомной ячейке центросимметричного кристалла $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, обладающего, как мультиферроик, ниже температуры Нееля электрической поляризацией. При этом оси несоизмеримой геликоидальной спиновой структуры и возникающей поляризации совпадают и перпендикулярны плоскости треугольной магнитной решетки. В мультиферроике магнитная модуляция индуцирует решеточную модуляцию, шаг которой в два раза меньше периода геликоида.

Установлено, что для искаженных ромбоэдров MnO_6 , существующих ниже температуры структурного фазового перехода, существенны наличие постоянного электрического диполя, механической жесткости по отношению к сдвигу, а также площади проекции сечения по скошенным ребрам ромбоэдра, подвергающихся сдвигу. При этом направления осей эквивалентны, что обуславливает закрутку ромбоэдров. Отсюда можно сделать вывод о силе закрутки в зависимости от названных параметров. В частности, их уменьшение должно приводить к усилению закрутки пропеллерообразной структуры ячейки у кристаллов типа $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ и, значит, к увеличению электрической поляризации таких мультиферроиков.

Список литературы

- [1] S.W. Cheong, M. Mostovoy. *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
- [2] D.I. Khomskii. *J. Magnetism, Magn. Mater.* **306**, 1 (2006).
- [3] T. Arima. *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073 702 (2007).
- [4] M. Kenzelmann, G. Lawes, A.B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A.P. Ramirez, G.A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A.Y. Shapiro, L.A. Demianets. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 267 205 (2007).
- [5] T. Aoyama, A. Miyake, T. Kagayamar, T. Kimura. *Phys. Rev. B* **87**, 094 401 (2013).
- [6] K. Kimura, H. Nakamura, S. Kimura, M. Hagiwara, T. Kimura. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 107 201 (2009).
- [7] R.D. Johnson. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 067 201 (2012).
- [8] G.Q. Zhang, S. Dong, Z.B. Yan, Y.Y. Guo, Q.F. Zhang, S. Yunoki, E. Dagotto, J.-M. Liu. *Phys. Rev. B* **84**, 174 413 (2011).
- [9] R.D. Johnson, S. Nair, L.C. Chapon, P. Manuel, P.G. Radaelli, C. Martin. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 137 205 (2011).

- [10] T. Moriya. *Phys. Rev. Lett.* **4**, 228 (1960).
- [11] И.Е. Дзялошинский. *ЖЭТФ* **46**, 1420 (1964).
- [12] Yun-Hui Huang, Chun-Sheng Liao, Chun-Hua Yan. *Chin. J. Struct. Chem.* **5**, 233 (2002).
- [13] E. Gilioli, L. Ehm. *IUCrJ* **1**, 590 (2014).
- [14] T. Locherer, R. Dinnebier, R. Kremer, M. Greenblatt, M. Jansen. *J. Solid State Chem.* **190**, 277 (2012).
- [15] F. Mezzadri, G. Calestani, M. Calicchio, E. Gilioli, F. Bolzoni, R. Cabassi, M. Marezio, A. Migliori. *Phys. Rev. B* **79**, 100 106 (2009).
- [16] Y. Long, T. Saito, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Shimakawa. *JACS* **131**, 16 244 (2009).
- [17] N.J. Perks, R.D. Johnson, C. Martin, L.C. Chapon, P.G. Radaelli. *Nature Commun.* **3**, 1277 (2012).
- [18] S.A. Pikin, I.S. Lyubutin. *Phys. Rev. B* **86**, 4414 (2012).
- [19] K. Taniguchi, N. Abe, H. Sagayama, S. Ohtani, T. Takaenobu, Y. Iwasa, T. Arima. *Phys. Rev. B* **77**, 064 408 (2008).