

# Влияние Gd–Mn-обмена на индуцированные сильным магнитным полем фазовые переходы в $\text{GdMn}_2\text{O}_5$

© Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, С.С. Кротов, К.И. Камилов, М.М. Лукина

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

E-mail: Kadomts@plms.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2003 г.)

Проведены комплексные исследования магнитных, магнитоэлектрических, магнитоупругих свойств монокристаллов  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  в сильных импульсных магнитных полях с целью получения косвенной дополнительной информации о характере магнитного упорядочения спинов редкой земли и марганца. Показано, что магнитное упорядочение спинов  $\text{Gd}^{3+}$  вносит изменения в ориентацию спинов марганцевых подрешеток и приводит к возникновению новых магнитных фазовых переходов. В рамках теории фазовых переходов дано объяснение обнаруженных магнитоэлектрических свойств системы  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16468).

Редкоземельные манганаты семейства  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , где  $\text{R}^{3+}$  — редкоземельный ион, являются сегнетоантиферромагнетиками — системами [1], в которых наряду с установлением антиферромагнитного упорядочения обнаруживаются и сегнетоэлектрические свойства. Кристаллическая структура этих манганатов была детально исследована лишь для  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  при температуре 298 К [2]. На основании результатов [2] эти системы относят к орторомбической пространственной группе  $Pbam$  ( $D_{2h}^9$ ). Элементарная ячейка соединений  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  содержит четыре формальные единицы. В формировании особенностей физических свойств этих соединений участвуют три магнитных подсистемы, образованные ионами  $\text{R}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ . Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  занимают позиции  $4h$  и  $4f$ , находясь внутри кислородной пирамиды и октаэдра соответственно. Их спиновые моменты согласно нейтронографическим данным [3,4] упорядочиваются при температуре  $T_{N1} \sim 40$  К, образуя пространственно модулированную (спиральную) спиновую структуру с волновым вектором  $k = (1/2, 0, \tau)$ , причем  $\tau \sim 1/3$ . В области низких температур ниже  $T_{N2}$  спины ионов R, занимающих кристаллографическую позицию  $4g$ , также образуют антиферромагнитно упорядоченную неоднородную структуру. В изучаемом нами случае  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  спины ионов  $\text{Gd}^{3+}$  упорядочиваются при  $T_{N2} = 15$  К, а при  $T_C = 26$  К наблюдается сегнетоэлектрический переход, сопровождаемый возникновением спонтанной электрической поляризации вдоль оси  $b$  кристалла [5]. Следует, однако, отметить, что для  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  отсутствуют нейтронографические измерения, так что вопрос о его магнитной структуре остается открытым. Представляло интерес провести комплексные исследования магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  в сильных импульсных магнитных полях с целью получения косвенной дополнительной информации о характере магнитного упорядочения спинов редкой земли и марганца. Естественно ожидать, что магнитное упорядочение

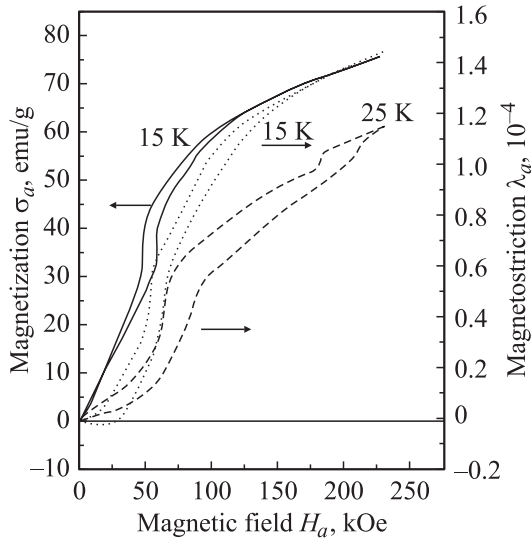
спинов  $\text{Gd}^{3+}$  внесет изменения в ориентацию спинов марганцевых подрешеток и приведет к возникновению новых магнитных фазовых переходов.

## 1. Экспериментальные результаты

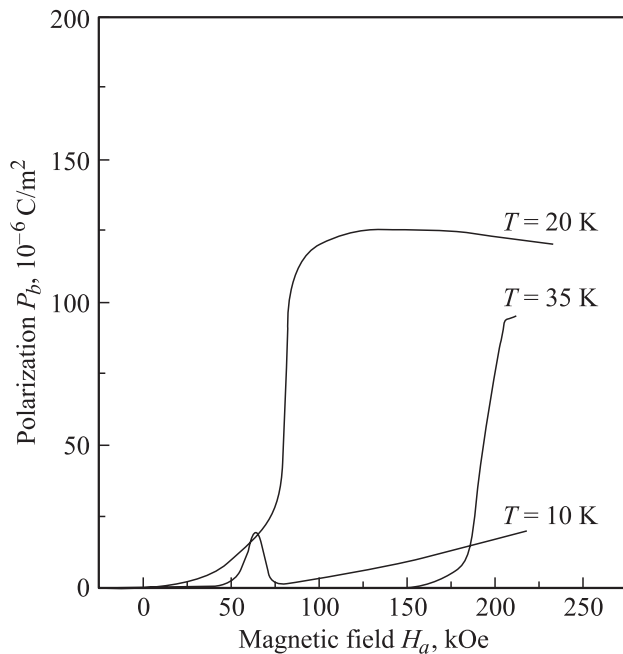
В монокристаллах  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  в сильных импульсных магнитных полях до 250 кОе были исследованы намагниченность, электрическая поляризация и продольная магнитострикция вдоль осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  кристалла в интервале температур 10–50 К. Измерения намагниченности проводились индукционным методом, электрическая поляризация и магнитострикция измерялись по методике, описанной в [6]. Монокристаллы  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [7].

При обсуждении полученных экспериментальных результатов для удобства проведем дальнейшее рассмотрение для трех ориентаций магнитного поля:  $\mathbf{H} \parallel a$ ,  $\mathbf{H} \parallel b$  и  $\mathbf{H} \parallel c$ .

Случай  $\mathbf{H} \parallel a$ . При наложении магнитного поля вдоль оси  $a$  кристалла  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  в области низких температур  $T \leq 15$  К наблюдалось резкое возрастание намагниченности и магнитострикции для полей  $H_p \sim 60$  кОе (рис. 1), которое ассоциируется со спин-флоп переходом спинов упорядоченных ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . При измерении электрической поляризации  $P_b(H_a)$  при  $T \leq 15$  К в поле спин-флоп перехода наблюдался четко выраженный максимум в зависимости поляризации от поля (рис. 2). Помимо спин-флоп перехода в области температур  $T > 15$  К возникал второй переход по полю, сопровождаемый значительными скачками электрической поляризации, связанный, по видимому, с перестройкой магнитной структуры марганцевой подсистемы. Этот переход также сопровождался возникновением магнитострикционных деформаций.



**Рис. 1.** Зависимости намагниченности и продольной магнитострикции вдоль оси  $a$  от магнитного поля для монокристаллов  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ .

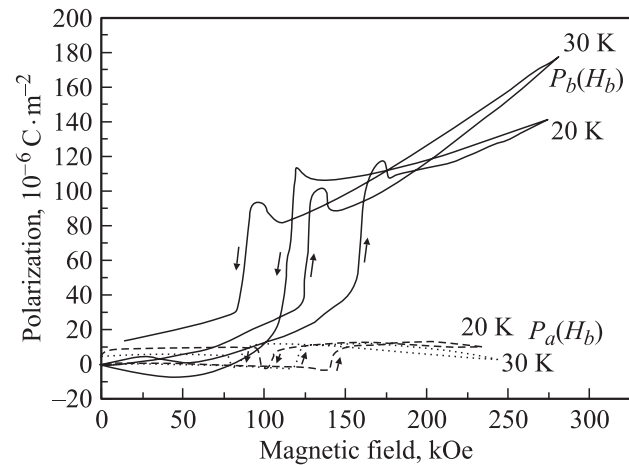


**Рис. 2.** Зависимость электрической поляризации  $\mathbf{P} \parallel b$  от магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel a$  в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  при различных температурах.

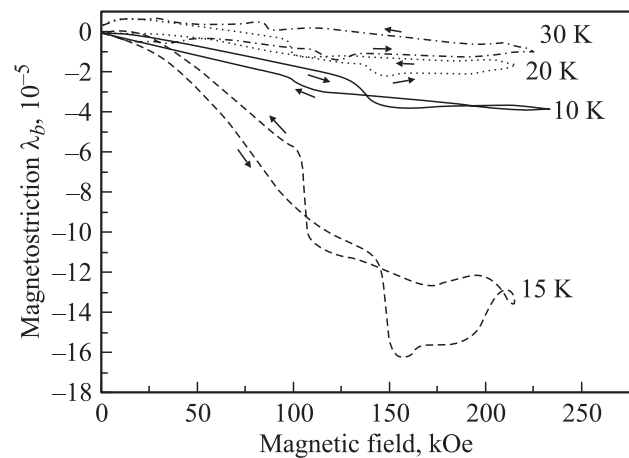
С повышением температуры характер перехода меняется. При 35 К электрическая поляризация  $P_b(H_a)$  вплоть до полей 150 кОе была равна нулю, затем скачком возрастала (рис. 2). Это, возможно, связано с тем, что магнитное поле вдоль оси  $a \sim 150$  кОе индуцирует сегнетоэлектрический переход (аналогично тому, как это наблюдалось для  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  [8]), сопровождаемый возникновением спонтанной электрической поляризации вдоль оси  $b$  кристалла при 35 К, тогда как в отсутствие

поля этот переход происходит при 26 К. Иными словами, магнитное поле  $\sim 150$  кОе смещает сегнетоэлектрический переход вверх на 9 К. Отметим, что вдоль оси  $a$  кристалла скачок поляризации в сильном магнитном поле не наблюдался.

Случай  $\mathbf{H} \parallel b$ . При ориентации магнитного поля вдоль оси  $b$  кристалла скачки продольной электрической поляризации в области температур 10–40 К наблюдались только в сильных магнитных полях  $H_p \sim 150$  кОе (рис. 3). Поперечные составляющие поляризации вдоль осей  $a$  и  $c$  обнаруживали сходное поведение, при этом величины скачков были существенно меньше, чем вдоль оси  $b$ , что, по-видимому, связано с тем, что в  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  спонтанная поляризация лежит вдоль оси  $b$  кристалла. При  $T_{N1} \sim 40$  К электрическая поляризация уменьшалась по величине на порядок, изменяла знак и не имела аномалий в сильных магнитных полях, так как кристалл находился в парамагнитном состоянии.



**Рис. 3.** Зависимость электрической поляризации  $\mathbf{P} \parallel a$  и  $\mathbf{P} \parallel b$  кристалла  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  от магнитного поля  $\mathbf{H} \parallel b$  при различных температурах.



**Рис. 4.** Зависимость продольной магнитострикции  $\lambda \parallel b$  кристалла  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  при различных температурах.

Для температурного интервала  $T_{N2} < T < T_{N1}$  нами измерялась и продольная магнитострикция, которая также обнаруживала скачкообразное изменение при  $H \sim 150$  кОе (рис. 4). В величину магнитострикции, по-видимому, вносила вклад не только марганцевая, но и гадолиниевая подсистема, так как при  $T \leq 15$  К, где спины ионов  $Gd^{3+}$  упорядочены, величина скачка магнитострикции в несколько раз превышала значения, наблюдавшиеся при  $T_{N2} < T < T_{N1}$ . Из соответствующих сопоставлений поведения скачков поляризации для разных температурных интервалов можно отметить, что в области  $T_{N2} < T < T_{N1}$  за скачки поляризации в основном отвечала марганцевая подсистема. Отмеченные выше аномалии, наблюдаемые при  $H \parallel b$  в полях  $H_p \sim 150$  кОе, свидетельствуют о перестройке магнитной структуры марганцевой подсистемы, скоррелированной с упорядочивающейся при понижении температуры гадолиниевой подсистемой в меру Gd-Mn-обмена.

Случай  $H \parallel c$ . При ориентации магнитного поля вдоль оси  $c$  кристалла также наблюдались скачки электрической поляризации вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  кристалла и продольной магнитострикции (вдоль оси  $c$ ) при некотором значении порогового поля, величина которого с ростом температуры изменялась от  $H_p \sim 140$  кОе при 10 К до  $H_p \sim 80$  кОе при 35 К (рис. 5, 6). При 40 К аномалии в зависимости  $\lambda_c(H_c)$  и  $P_{a,b,c}(H_c)$  не наблюдались, поскольку кристалл переходил в парамагнитное состояние. На кривых намагничивания вдоль оси  $c$  кристалла при  $T < T_{N2}$  при тех же значениях пороговых полей, которые приведены на рис. 5, 6, наблюдались четкие аномалии намагниченности, свидетельствующие о спиновой перестройке упорядоченной антиферромагнитно-гадолиниевой подсистемы (рис. 7).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что спины, по крайней мере ионов  $Gd^{3+}$ , при

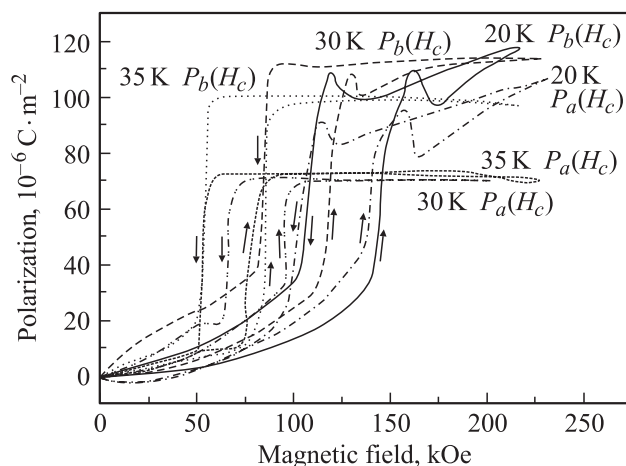


Рис. 5. Зависимость электрической поляризации  $P \parallel a$  и  $P \parallel b$  кристалла  $GdMn_2O_5$  от магнитного поля  $H \parallel c$  при различных температурах.

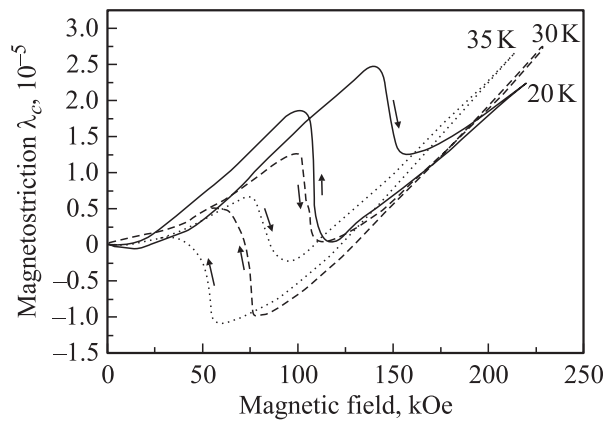


Рис. 6. Зависимость продольной магнитострикции  $\lambda \parallel c$  кристалла  $GdMn_2O_5$  от магнитного поля  $H \parallel c$  при различных температурах.

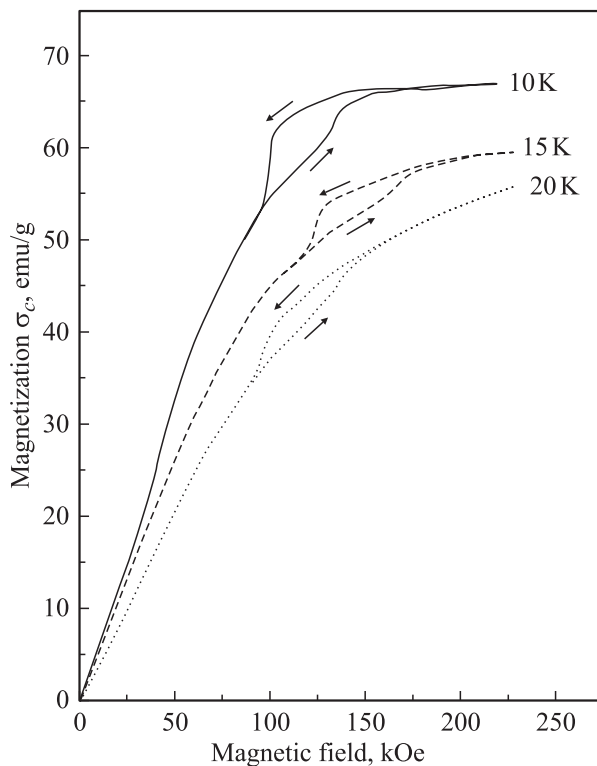


Рис. 7. Кривые намагничивания вдоль оси  $c$  кристалла  $GdMn_2O_5$  в области низких температур.

$T < T_{N2}$  имеют составляющие не только в плоскости  $ab$ , но и вдоль оси  $c$  и в меру Gd-Mn-обмена вызывают в общем случае пространственную переориентацию спинов ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  с выходом из плоскости  $ab$ . Об этом свидетельствуют указанные выше аномалии магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств системы  $GdMn_2O_5$  при направлениях магнитного поля  $H$  вдоль осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  кристалла.

## 2. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, элементарная ячейка кристалла  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  содержит по четыре иона  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Поэтому магнитный порядок в системе будет определяться поведением спинов ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ ,  $\sigma_4$ , спинов ионов  $\text{Mn}^{3+}$  —  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  и спинов ионов  $\text{Mn}^{4+}$  —  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$ . В соответствии с теорией представления пространственных групп при построении термодинамического потенциала системы (используется подход [9]) необходимо из индивидуальных спинов ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  построить базисные функции неприводимых представлений, отвечающих в общем случае звезде волнового вектора  $k = \{\frac{1}{2}, 0, \tau\}$  — вектора распространения образуемой ниже  $T_{N1}$  магнитной структуры. Нетрудно показать, что в нашем случае однолучевого упорядочения магнитными амплитудами соответствующих базисных функций будут спиновые базисные функции неприводимых представлений группы волнового вектора  $G_k$ . Тогда интересующее нас неприводимое магнитное представление окажется двумерным и в качестве пар базисных функций будут (в обменном приближении) фигурировать следующие величины:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_1 - S_2 - S_3 + S_4 = A_1 \\ S_1 - S_2 + S_3 - S_4 = G_1 \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{l} S_5 + S_6 - S_7 - S_8 = C_2 \\ S_5 + S_6 + S_7 + S_8 = F_2 \end{array} \right\},$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 = A_3 \\ \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4 = G_3 \end{array} \right\}. \quad (1)$$

В построенных выше комбинациях учтен характер обменов  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ – $\text{Mn}^{4+}$  [3] и выбран случай АФМ обмена  $\text{Gd}^{3+}$ – $\text{Gd}^{3+}$  (случай их ферромагнитного обмена рассматривается аналогично и принципиально не скажется на обсуждаемых далее эффектах). Тогда квадратичный по спинам вклад в свободную энергию системы получим в виде

$$\Delta F^{(2)} = \Lambda_1(A_1^2 + G_1^2) + \Lambda_2(F_2^2 + C_2^2) + \Lambda_3(A_3^2 + G_3^2) + \Lambda_{12}(A_1C_2 + G_1F_2) + \Lambda_{13}(A_1A_3 + G_1G_3) + \Lambda_{23}(C_2A_3 + F_2G_3). \quad (2)$$

Очевидно, тип магнитной структуры, возникающей при фазовом переходе, будет зависеть от того, какая из величин  $\Lambda_1$ ,  $\Lambda_2$ ,  $\Lambda_3$  в (2) первой при понижении температуры обратится в нуль. Пусть, как в работе [8], касающейся поведения системы  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ , это будет величина  $\Lambda_1$ , что и будет соответствовать АФМ переходу при температуре  $T = T_{N1}$ . Наличие перекрестных слагаемых в выражении (2) свидетельствует о скореллированной перестройке Mn и Gd подсистем в меру  $f$ – $d$  обмена ниже  $T_{N1}$ . При этом общий характер упорядочения будут определять энергии обменов  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ – $\text{Mn}^{4+}$ , а роль  $f$ – $d$  обмена будет лишь поправочной. С понижением температуры и усилением роли Gd–Mn-обмена, а также из-за самостоятельного упорядочения спинов ионов Gd возникнет

при температуре  $T = T_{N2}$  еще один фазовый переход с тем же вектором магнитной структуры  $k = \{\frac{1}{2}, 0, \tau\}$ . С симметричной точки зрения наша система допускает наличие двух независимых инвариантов Лифшица с линейными производными соответственно вдоль осей  $c$  и  $a$  кристалла, поэтому в принципе при этом фазовом переходе могла бы появиться из-за неоднородного обмена несоразмерность магнитной структуры и по оси  $a$ , что для  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и наблюдалось в [10]. Каждая из обсуждавшихся выше структур (появляющихся при  $T = T_{N1}$  и  $T = T_{N2}$ ) будет обменно-неколлинеарной и каждую из них можно будет охарактеризовать своей парой векторов  $L_1$ ,  $L_2$  и  $L_3$ ,  $L_4$  соответственно. По сравнению с системой  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  из-за наличия Gd–Mn-обмена температура сегнетоэлектрического упорядочения станет равной  $T_C \sim 26$  К. Наличие обменных инвариантов  $P_Y(L_1L_3 - L_2L_4)$  и  $P_X(L_1L_4 - L_2L_3)$  приведет к дополнительным по сравнению с системой  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  скачкам вектора электрической поляризации в сильном магнитном поле как вдоль оси  $b$ , так и вдоль оси  $a$ . Кроме того, если воспользоваться очевидными инвариантными вкладами вида

$$\Delta F = \alpha P^2 - \gamma P^2 H^2, \quad (3)$$

то в сильном магнитном поле станет возможен сдвиг точки Кюри, что и наблюдалось на кривых (рис. 2–5).

Обнаружение спин-флоп переходов при приложении поля по всем координатным направлениям свидетельствует о том, что магнитная структура имеет не плоскостную (как в [8]), а пространственную ориентацию. Феноменологически это означает, что даже если пара векторов  $L_1$ ,  $L_2$  лежит в базисной  $ab$  плоскости, то с нарастанием Gd–Mn-обмена появляющаяся пара векторов  $L_3$  и  $L_4$  лежит в плоскости  $ac$ , так что полная магнитная структура является „пространственной“.

Как известно, поведение магнитострикции непосредственно определяется симметрией тензора деформаций — в нашем случае трех продольных (отвечающих диагональным компонентам тензора деформации сдвига) составляющих.

Поскольку все продольные составляющие тензора деформации отвечают единичному представлению точечной группы высокосимметричной фазы, при всех возможных в системе спин-флоп переходах будут иметь место скачки в зависимостях магнитострикции от поля из-за переориентации векторов антиферромагнетизма.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. УФН **137**, 415 (1982).
- [2] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. J. Chem. Phys. **46**, 3776 (1967).
- [3] G. Buisson. Phys. Stat. Sol. (A) **17**, 191 (1993).
- [4] C. Wilkinson, F. Sinclair, P. Gardner, J.B. Forsyth, B.M.R. Wanklyn. J. Phys. **C14**, 1671 (1981).
- [5] K. Kohn. Ferroelectrics **162**, 1 (1994).
- [6] Ю.Ф. Попов, А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, В.А. Мурашев, Д.Н. Раков. Письма в ЖЭТФ **57**, 65 (1993).

- [7] В.А. Санина, А.М. Сапожникова, Е.И. Головенциц, Н.В. Морозов. ФТТ **30**, 3015 (1988).
- [8] Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, С.С. Кротов, Г.П. Воробьев, К.И. Камиллов, М.М. Лукина, М.М. Тегранчи. ЖЭТФ **123**, 5, 1 (2003).
- [9] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.Л. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981).
- [10] V. Polyakov, V. Plakhty, M. Bornet, P. Burlet, L.-P. Regnault, S. Gavrilov, I. Zobkalo, O. Smirnov. Physica **B297**, 208 (2001).