

06,05

Сегнетоэлектрический гистерезис и магнитоэлектрический эффект в орторомбических монокристаллах $Dy_{1-x}Ho_xMnO_3$

© А.Л. Фрейдман^{1,2}, И.Н. Хороший^{1,2}, М.И. Колков^{1,3}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³ НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ, Гатчина, Россия

E-mail: fss4@yandex.ru

Поступила в Редакцию 8 августа 2022 г.

В окончательной редакции 8 августа 2022 г.

Принята к публикации 9 августа 2022 г.

В монокристаллах $Dy_{1-x}Ho_xMnO_3$ с орторомбической пространственной группой $Pbnm$ проведены измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса для составов с $x = 0$ и 0.3 . По мере увеличения содержания ионов Ho^{3+} петля гистерезиса сужается и для $x = 0.3$ уже не проявляется. Анализ сигнала, соответствующего гистерезисному поведению сегнетоэлектрика, показал, что четные гармоники могут быть получены лишь при отсутствии симметрии петли гистерезиса относительно оси абсцисс. Ввиду последнего, гипотеза о том, что вторая гармоника магнитоэлектрического эффекта является следствием сложной зависимости поляризации от времени ввиду ее гистерезиса, становится сомнительной. Измерения зависимости обратного магнитоэлектрического эффекта от амплитуды приложенного электрического поля $\Delta M(E)$ показали, что первая гармоника остается линейной относительно электрического поля даже в той области напряженности электрического поля, где наблюдается перестройка доменной структуры сегнетоэлектрика.

Ключевые слова: мультиферроики, сегнетоэлектричество, гистерезис.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53650.454

1. Введение

Материалы, в которых одновременно сосуществуют различные типы упорядочения, такие как магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение, а также спонтанная упругая деформация, называют мультиферроиками [1]. Мультиферроики привлекают много внимания ввиду их потенциала в спинтронике [2–4].

Одним из самых привлекательных семейств соединений, которые широко обсуждаются в литературе, является семейство орторомбических манганитов с общей формулой $RMnO_3$, где R — редкоземельный элемент. В этих соединениях наблюдается богатая картина фазовых переходов. При достижении температуры Нееля происходит упорядочение подсистемы ионов Mn^{3+} , однако редкоземельная подсистема не упорядочивается и находится в парамагнитном состоянии. В зависимости от типа редкоземельного иона реализуются различные типы упорядочения $3d$ -подсистемы. Так, для $R = La-Eu$ (порядковые номера $Z = 57-63$) реализуется антиферромагнитное упорядочение A -типа, магнитные моменты ионов Mn^{3+} упорядочены ферромагнитно в ab -плоскости и антиферромагнитно вдоль оси c . В $HoMnO_3$ ($Z = 67$) возникает антиферромагнитный порядок E -типа, когда магнитная структура в ab -плоскости строится по типу

„вверх–вверх–вниз–вниз“ [5], что разрушает симметрию инверсии в этой плоскости.

Для $Z = 65-66$ в манганитах с редкоземельным элементом Tb и Dy при уменьшении температуры возникает серия магнитных переходов. При температуре Нееля T_N (41 К для $TbMnO_3$ и 39 К для $DyMnO_3$) возникает несоразмерное синусоидально-модулированное коллинеарное антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{3+} с волновым вектором $(0, k, 1)$ [6,7].

В соединениях $TbMnO_3$ и $DyMnO_3$ в синусоидальной магнитной фазе возникновение спонтанной поляризации не наблюдается. Однако по мере дальнейшего уменьшения температуры волновое число k уменьшается вплоть до температуры T_S , ниже которой остается практически неизменным. В этой точке происходит переход, который сопровождается появлением спонтанной электрической поляризации, направленной вдоль оси c . Сегнетоэлектрическая фаза возникает при температуре $T_S = 28$ К для $TbMnO_3$ и 19 К для $DyMnO_3$. В работе [8] проведено исследование по дифракции нейтронов на кристалле $TbMnO_3$, которое показало, что магнитное упорядочение, соответствующее сегнетоэлектрической фазе, является эллиптически модулированной циклоидной спиральной магнитной структурой; этот вывод также подтверждается работой [9]. Третий магнитный переход

наблюдается при температурах ~ 7 К и ~ 5 К в TbMnO_3 и DyMnO_3 соответственно, при этом упорядочивается редкоземельная подсистема. Измерения магнитных характеристик также проведены в работе [10].

Ниже температуры T_S спонтанная поляризация описывается выражением $P_\infty[(r_{i+1} - r_i) \times [S_i \times S_{i+1}]]$, где r_i и S_i — радиус-вектор, проведенный до i -го иона Mn^{3+} , и его спин соответственно [11]. Как видно из этого выражения, поляризация отлична от нуля только в том случае, когда магнитные моменты соседних ионов Mn^{3+} неколлинеарны, чему удовлетворяет спиновая циклоида. При этом направление результирующей поляризации перпендикулярно направлению b модуляции магнитного момента и плоскости циклоиды. В нулевом магнитном поле в обоих соединениях возникает спонтанная поляризация, направленная вдоль оси c , то есть спиновая циклоида лежит в плоскости bc . Однако при приложении внешнего магнитного поля в ab -плоскости наблюдается резкое изменение направления спонтанной поляризации $P_c \rightarrow P_a$, которое связано с опрокидыванием циклоиды моментов Mn^{3+} в плоскость ab . Последнее подтверждено экспериментально в работе [12]. Эффект переключения направления вектора спонтанной поляризации под действием внешнего магнитного поля чрезвычайно привлекателен, так как восприимчивость поляризации ко внешнему магнитному полю в точке перехода $P_c \rightarrow P_a$ очень высока, а значит, может представлять интерес для приложений.

Факт переключения поляризации $P_c \rightarrow P_a$ сопровождается возникновением петли сегнетоэлектрического гистерезиса $P_a(E_a)$, что также означает нелинейную зависимость реакции электрической подсистемы на внешнее электрическое поле. Ввиду того, что обратный магнитоэлектрический эффект является результатом воздействия именно электрического поля, можно ожидать нелинейную зависимость $M(E)$. Данная работа посвящена проверке этой гипотезы и поиску корреляций между зависимостями $P(E)$ и $M(E)$.

2. Экспериментальная часть

Монокристаллы $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ с величиной замещения $x = 0$ и 0.3 были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Средний размер полученных монокристаллов составлял $\sim 1 \times 1 \times 1.5$ мм. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные монокристаллы $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ принадлежат к ромбической пространственной группе Pbnm .

Для измерений обратного магнитоэлектрических эффекта и петель сегнетоэлектрического гистерезиса образцы подготавливались в форме плоского конденсатора путем шлифования. На подготовленные грани монокристаллов, перпендикулярные кристаллографической оси a , наносились обкладки из токопроводящей пасты на эпоксидной основе с сербренным наполнителем.

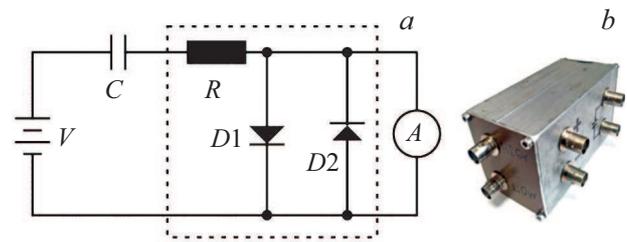


Рис. 1. *a* — схема измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса; *b* — блок коммутации.

Измерения обратного магнитоэлектрического эффекта (МЭЭ) были проведены на экспериментальной установке, собранной авторами [13–15].

Для измерений петель сегнетоэлектрического гистерезиса была реализована схема, изображенная на рис. 1, *a*. Исследуемый конденсатор C в этой схеме подключается последовательно с электрометром A (Keithley 6517В), который измеряет силу тока, проходящего через конденсатор, и, интегрируя его по времени, возвращает заряд. Также в этой схеме присутствуют элементы защиты входа электрометра, резистор R и два встречно параллельно включенных диода $D1$ и $D2$. Последние служат для того, чтобы шунтировать напряжение от источника в случае пробоя исследуемого конденсатора и обезопасить входной каскад от высокого напряжения. Образец C помещался в гелиевый заливной криостат со сверхпроводящим соленоидом магнитного поля с напряженностью до 70 кОе.

На рис. 1, *b* изображен блок коммутации схемы. При измерении поляризации фиксировался общий заряд Q , протекший через электрометр. Заряд может быть вызван не только изменением поляризации материала конденсатора, но и токами проводимости, поэтому стоит рассматривать его следующим образом:

$$Q = h \int \frac{dP}{dt} dt + \int I_R dt. \quad (1)$$

где I_R — ток проводимости, связанный с движением свободных зарядов, $S \cdot dP/dt$ — ток, связанный с изменением поляризации материала конденсатора (S — площадь, образуемая одной из обкладок конденсатора), h — расстояние между обкладками.

При дальнейшей обработке результатов измерений предполагалось, что I_R можно представить в виде $I_R = k \cdot U$. Тогда заряд, связанный с изменением поляризации, найдется как $q = Q - k \cdot \int U(t) \cdot dt$, где k — коэффициент, отражающий проводимость схемы в целом.

Для формирования сигнала $U(t)$ мы использовали источник напряжения ± 1000 В, которым оснащен электрометр. Сигнал был запрограммирован с линейной по времени разверткой, в результате форма сигнала была пилообразной. Измерение петли гистерезиса сопровождалось следующей последовательностью изменения напряжения: $0 \rightarrow +U \rightarrow -U \rightarrow +U \rightarrow 0$.

3. Результаты и их обсуждение

При измерении обратного магнитоэлектрического эффекта воздействие на магнитную подсистему осуществляется с помощью электрического поля. Рассмотрим следующий вариант формирования магнитоэлектрического эффекта. Электрическое поле приводит к деформации образца за счет пьезоэффекта; последнее приводит к изменению кристаллического поля и обменного взаимодействия между магнитными ионами, что в итоге результирует в изменении намагниченности, в чем и заключается обратный магнитоэлектрический эффект, т.е. зависимость намагниченности от внешнего электрического поля. Образец при этом является сегнетоэлектриком с гистерезисом поляризации по электрическому полю. В таком случае, при воздействии внешним синусоидальным электрическим полем образец будет проявлять пьезоэлектрическую деформацию, временная зависимость которой будет отличаться от синусоидального закона за счет гистерезиса поляризации.

На рис. 2, *a* показан гистерезис поляризации, характерный для соединения DyMnO_3 при температуре 4.2 К в магнитном поле 60 кОе. Данный гистерезис был получен путем аппроксимации экспериментальных данных, представленных в работе [7] функцией $a \cdot \tanh(E \cdot b - c) + E \cdot d$, где d — числовой коэффициент пропорциональности. Для симметричности аппроксимировался лишь верхний ход петли, после чего был симметрично отражен относительно оси абсцисс. По виду данной зависимости была восстановлена функция $P(t)$, при условии, что электрическое поле имеет синусоидальный характер $E = e_0 \cdot \cos(\omega t)$ с частотой 100 Hz (рис. 2, *b*).

Как видно из рисунка, зависимость поляризации $P(t)$ отличается от синусоидальной и может быть представлена в виде суммы различных гармоник. Однако разложение этой зависимости в ряд Фурье дает лишь нечетные гармоники (рис. 2, *c*). Последнее означает, что вторая гармоника, которая действительно фиксируется в эксперименте [15,16], не может быть объяснена гистерезисом поляризации.

Действительно, вторая гармоника может быть представлена как результат наличия квадратичного по электрическому полю члена магнитоэлектрического эффекта $1/2\beta E^2$, который не пересекает ось абсцисс E ; следовательно, данный член может явиться результатом разложения в ряд Фурье только такого сигнала, который не симметричен относительно оси абсцисс, а следовательно, и гистерезисным поведением поляризации быть объяснен не может. Наличие постоянного сдвига, не зависящего от времени, также не может привести к возникновению второй гармоники.

Тем не менее, можно ожидать, что нелинейность зависимости $P(E)$ сегнетоэлектрика будет приводить к нелинейным эффектам в первой гармонике магнитоэлектрического эффекта $\alpha(H) \cdot E$, так как при достижении

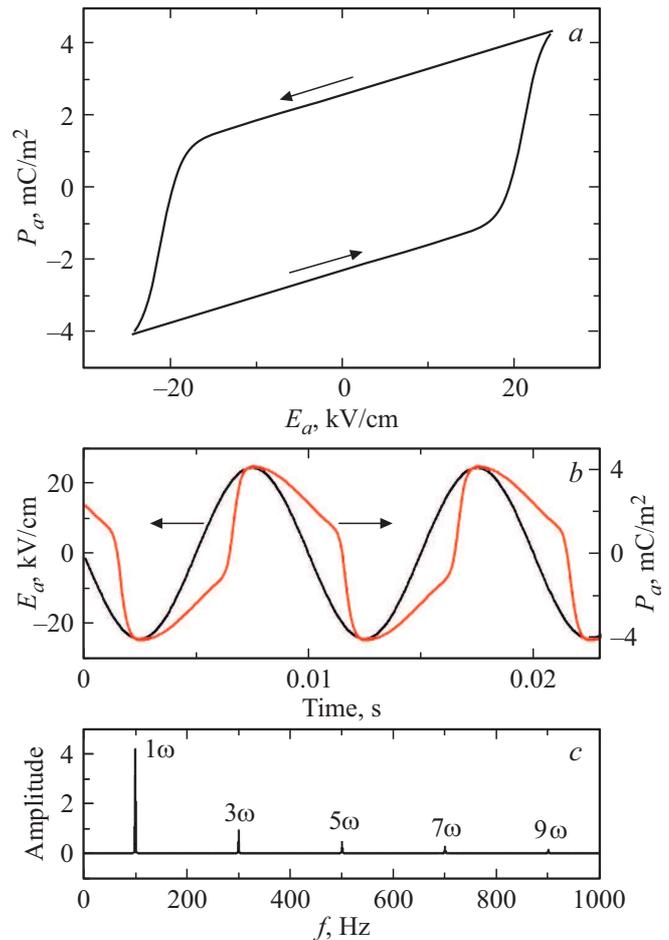


Рис. 2. *a* — аппроксимированная петля гистерезиса поляризации вдоль a -оси в магнитном поле $H_b = 60$ кОе, $T = 4.2$ К [7]; *b* — восстановленная по данной петле зависимость поляризации от времени при подаче синусоидального электрического поля ($f = 100$ Hz); *c* — величины коэффициентов разложения в ряд Фурье полученного сигнала $P(t)$.

напряженности электрического поля тех значений, которые соответствуют перестройке доменной структуры сегнетоэлектрика, проявится нелинейная зависимость $P(E)$, а следовательно, на этом участке коэффициент α может оказаться зависимым от электрического поля. Поэтому было проведено измерение зависимости обратного магнитоэлектрического эффекта от амплитуды приложенного электрического поля $\Delta M(E)$ с целью поиска нелинейной зависимости первой гармоники ME_E . Чтобы убедиться в том, что приложенного электрического поля достаточно для проявления нелинейных эффектов, была измерена петля сегнетоэлектрического гистерезиса на образце монокристалла DyMnO_3 во внешнем магнитном поле $H_b = 60$ кОе при температуре $T = 4.2$ К. Результаты этих измерений представлены на рис. 3. После чего на том же образце были проведены измерения обратного магнитоэлектрического эффекта $\Delta M(E)$. Как видно из рисунка, область наиболее выраженной нели-

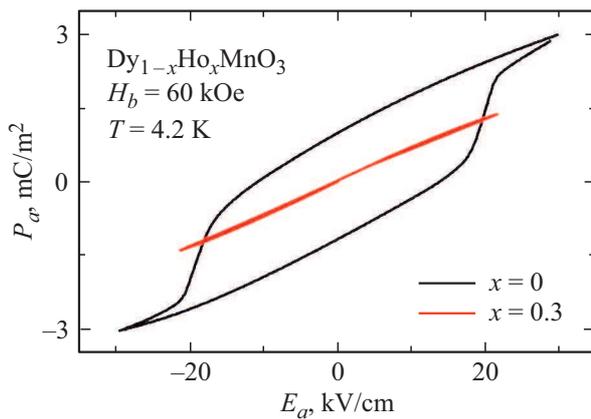


Рис. 3. Петля сегнетоэлектрического гистерезиса образцов $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ и 0.3) во внешнем магнитном поле $H_b = 60 \text{ kOe}$ при температуре $T = 4.2 \text{ K}$.

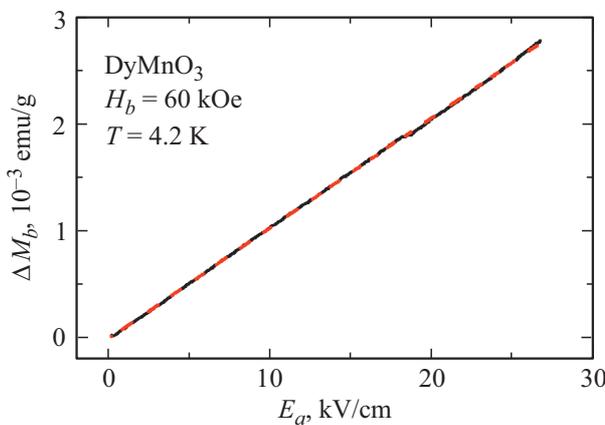


Рис. 4. Зависимость первой гармоники магнитоэлектрического эффекта в DyMnO_3 от внешнего электрического поля, измеренная при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ в магнитном поле $H_b = 60 \text{ kOe}$.

нейности соответствует напряженности электрического поля $E_a \approx 20 \text{ kV/cm}$. При толщине образца 0.27 mm эта напряженность соответствует 540 V .

На рис. 4 представлены результаты измерений первой гармоники магнитоэлектрического эффекта $\Delta M(E)$ в магнитном поле 60 kOe при температуре 4.2 K . К образцу при этом прикладывалось переменное электрическое поле с частотой 1 kHz .

Как видно из рисунка, зависимость $\Delta M(E)$ хорошо аппроксимируется линейной функцией, что означает отсутствие зависимости $\alpha(E)$, по крайней мере, в том частотном диапазоне, в котором проводились измерения. Действительно, петля гистерезиса, изображенная на рис. 3, была измерена при медленной линейной развертке электрического поля со скоростью порядка 2 V/s , в то же самое время магнитоэлектрический эффект был измерен при подаче напряжения на образец с частотой 1 kHz величиной до $\sim 500 \text{ Vrms}$ (амплитудное значение $\sim 700 \text{ V}$). Поэтому на основе полу-

ченных данных однозначно утверждать об отсутствии влияния гистерезисного поведения сегнетоэлектрика на магнитоэлектрический эффект все же нельзя, поскольку условия воздействия электрического поля отличаются в экспериментах. Тем не менее, авторы склонны полагать, что зависимость $\alpha(E)$ действительно отсутствует в приведенном диапазоне напряженности электрического поля.

На рис. 3 также представлены измерения $P(E)$ для образца $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.3$. Как видно из графика, гистерезис для этого состава уже не наблюдается, что говорит о подавлении сегнетоэлектричества по мере увеличения концентрации ионов Ho^{3+} ; тем не менее, в данном соединении с $x = 0.3$ все еще наблюдались слабые прямой и обратный магнитоэлектрические эффекты [16].

4. Заключение

Измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса для составов $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0$ и 0.3 показали, что по мере увеличения содержания ионов Ho^{3+} петля гистерезиса сужается и для $x = 0.3$ уже не проявляется. Для DyMnO_3 поле, соответствующее перестройке доменной структуры, составляет $\sim 20 \text{ kV/cm}$ при температуре 4.2 K в поле 60 kOe . Наличие гистерезиса зависимости поляризации от электрического поля $P_a(E_a)$ свидетельствует о том, что приложение внешнего магнитного поля H_b приводит к измерению направления вектора спонтанной поляризации $P_c \rightarrow P_a$. В отсутствие магнитного поля гистерезис $P_a(E_a)$ не проявляется.

Проведен анализ сигнала, соответствующего гистерезисному поведению сегнетоэлектрика, который показал, что при разложении в ряд Фурье четные гармоники могут быть получены лишь в том случае, если петля гистерезиса будет несимметрична относительно оси абсцисс. В то же время возникают нечетные гармоники. Ввиду этих обстоятельств становится сомнительной гипотеза о том, что вторая гармоника магнитоэлектрического эффекта является следствием сложной зависимости $P(t)$ ввиду гистерезиса $P(E)$, когда $E(t) = E_0 \cdot \cos(\omega t)$ представляет собой синусоидальный сигнал. Однако в свете последнего представляет интерес исследование третьей и других нечетных гармоник обратного магнитоэлектрического эффекта в средах с гистерезисом $P(E)$.

Измерения зависимости обратного магнитоэлектрического эффекта от амплитуды приложенного электрического поля $\Delta M(E)$ показали, что первая гармоника остается линейной относительно электрического поля даже в той области, где наблюдается перестройка доменной структуры сегнетоэлектрика, что еще раз убеждает в отсутствии прямой связи между обратным магнитоэлектрическим эффектом и поляризацией, вызванной внешним электрическим полем.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-42-243008.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 7104, 759 (2006).
- [2] M. Bibes, A. Barthélémy. *Nature Mater.* **7**, 6, 425 (2008).
- [3] J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 6, 062510 (2006).
- [4] K.E. Kamentsev, Y.K. Fetisov, G. Srinivasan. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 14, 142510 (2006).
- [5] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K.T. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **68**, 6, 060403(R) (2003).
- [6] S. Quezel, F. Tcheou, J. Rossat-Mignod, G. Quezel, E. Roudaut. *Physica* **86–88B**, Part 2, 916 (1977).
- [7] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, A.P. Ramirez. *Phys. Rev. B* **71**, 22, 224425 (2005).
- [8] M. Kenzelmann, A. Harris, S.H. Jonas, C.L. Broholm, J. Schefer, S. Kim, C. Zhang, S. Cheong, O.P. Vajk, J.W. Lynn. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 8, 087206 (2005).
- [9] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 9, 097202 (2006).
- [10] S.V. Semenov, M.I. Kolkov, K.Y. Terent'ev, N.S. Pavlovskiy, M.S. Pavlovskiy, A.D. Vasiliev, A.V. Shabanov, K.A. Shaykhutdinov, D.A. Balaev. *J. Supercond. Nov. Magn.* **32**, 10, 3315 (2019).
- [11] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 5, 057205 (2005).
- [12] N. Aliouane, K. Schmalzl, D. Senff, A. Maljuk, K. Prokes, M. Braden, D.N. Argyriou. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 20, 207205 (2009).
- [13] A.L. Freydmann, A.D. Balaev, A.A. Dubrovskiy, E.V. Eremin, V.L. Temerov, I.A. Gudim. *J. Appl. Phys.* **115**, 17, 174103 (2014).
- [14] А.Д. Балаев, А.Л. Фрейдман. *Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед.* **1**, 20 (2014).
- [15] A.L. Freydmann, D.A. Erofeev, V.L. Temerov, I.A. Gudim. *J. Appl. Phys.* **124**, 13, 134101 (2018).
- [16] А.Л. Фрейдман, И.Н. Хороший, М.И. Колков, К.Ю. Терентьев. *ФТТ* **63**, 12, 2119 (2021).

Редактор Е.В. Толстякова