

06,05

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

© А.Л. Фрейдман<sup>1,2</sup>, И.Н. Хороший<sup>1,2</sup>, М.И. Колков<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> 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  $\sim 7$  К и  $\sim 5$  К в  $\text{TbMnO}_3$  и  $\text{DyMnO}_3$  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  $\text{Mn}^{3+}$ , и его спин соответственно [11]. Как видно из этого выражения, поляризация отлична от нуля только в том случае, когда магнитные моменты соседних ионов  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Pbnm}$ .

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.

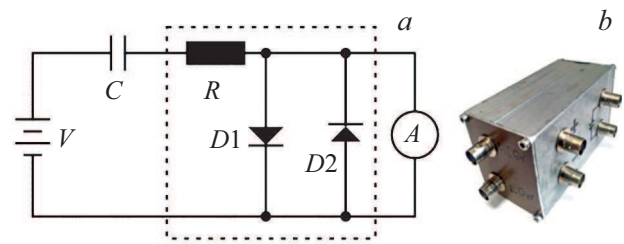


Рис. 1. *a* — схема измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса; *b* — блок коммутации.

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 6517B), 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  $\pm 1000$  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

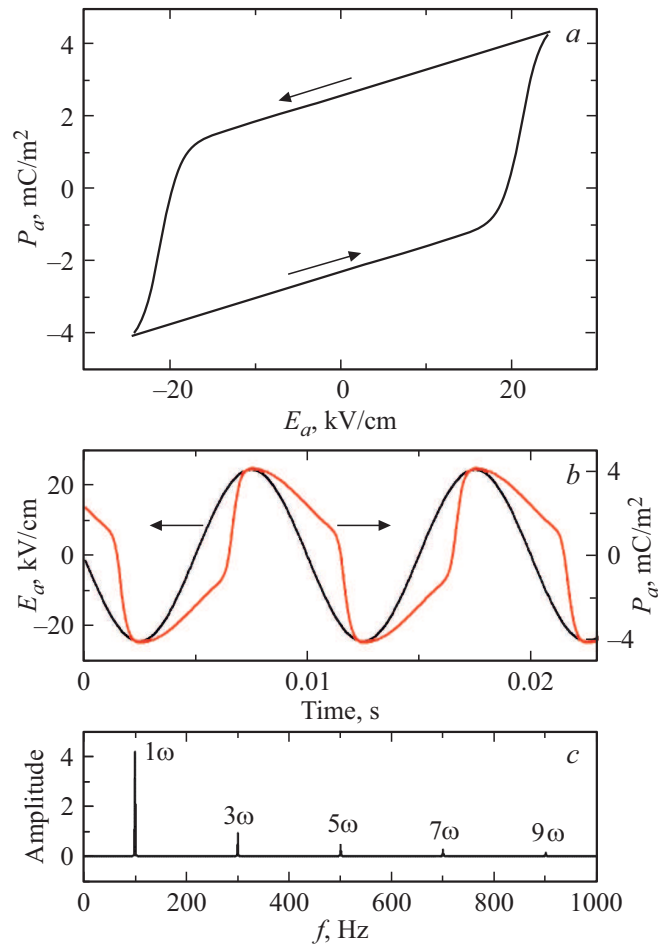
При измерении обратного магнитоэлектрического эффекта воздействие на магнитную подсистему осуществляется с помощью электрического поля. Рассмотрим следующий вариант формирования магнитоэлектрического эффекта. Электрическое поле приводит к деформации образца за счет пьезоэффекта; последнее приводит к 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 деформация, временная зависимость которой будет отличаться от синусоидального закона за счет гистерезиса поляризации.

На рис. 2, *a* показан гистерезис поляризации, характерный для соединения  $\text{DyMnO}_3$  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.

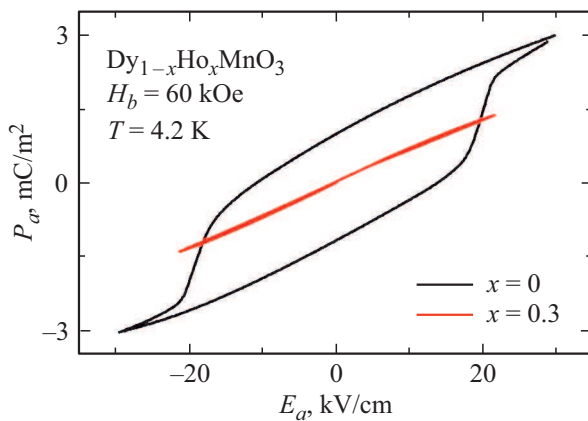
Действительно, вторая гармоника может быть представлена как результат наличия квадратичного по электрическому полю члена магнитоэлектрического эффекта  $1/2\beta E^2$ , который не пересекает ось абсцисс  $E$ ; следовательно, данный член может явиться результатом разложения в ряд Фурье только такого сигнала, 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

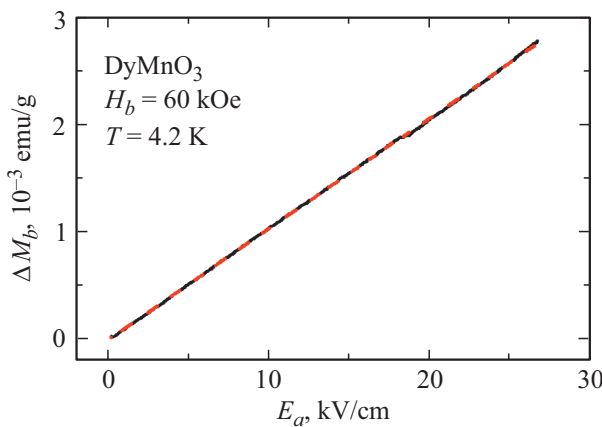


**Рис. 2.** *a* — аппроксимированная петля гистерезиса поляризации вдоль  $a$ -оси в магнитном поле  $H_b = 60$  кОе,  $T = 4.2$  К [7]; *b* — восстановленная по данной петле зависимость поляризации от времени при подаче синусоидального электрического поля ( $f = 100$  Hz); *c* — величины коэффициентов 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  $\alpha$  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  $M E_E$ . Чтобы убедиться в том, что приложенного электрического поля достаточно для проявления нелинейных эффектов, была измерена петля сегнетоэлектрического гистерезиса на образце монокристалла  $\text{DyMnO}_3$  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  $\text{DyMnO}_3$  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  $0.27 \text{ mm}$  эта напряженность соответствует  $540 \text{ V}$ .

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

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  $2 \text{ V/s}$ , в то же самое время магнитоэлектрический эффект был измерен при подаче напряжения на образец с частотой  $1 \text{ kHz}$  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  $\text{Ho}^{3+}$ ; 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  $\text{Ho}^{3+}$  петля гистерезиса сужается и для  $x = 0.3$  уже не проявляется. Для  $\text{DyMnO}_3$  поле, соответствующее перестройке доменной структуры, составляет  $\sim 20 \text{ kV/cm}$  при температуре  $4.2 \text{ K}$  в поле  $60 \text{ kOe}$ . 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