

Некоторые черты фазовых диаграмм в сегнетомагнетике TbMnO_3

И.Е. Чупис

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: chupis@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 21 мая 2010 г.

Дано феноменологическое описание магнитной фазовой диаграммы манганита тербия в магнитном поле H_z , направленном вдоль электрической поляризации. Это описание хорошо согласуется с экспериментом при определенных соотношениях между параметрами системы. Показано, что в наблюдаемую линейную зависимость электрической поляризации H_x от H_y магнитных полей при низких температурах дают вклад спины ионов тербия.

Дано феноменологічний опис магнітної фазової діаграми манганіту тербію у магнітному полі H_z , яке спрямовано уздовж електричної поляризації. Цей опис добре погоджується з експериментом при певних співвідношеннях між параметрами системи. Показано, що в лінійну залежність електричної поляризації, яка спостерігається, від магнітних полів H_x та H_y при низьких температурах дають внесок спини іонів тербію.

PACS: 75.80.+q Магнитомеханические и магнитоэлектрические эффекты, магнитострикция.

Ключевые слова: антиферромагнетик, модулированная фаза, магнитное поле, электрическая поляризация.

Орторомбический манганит тербия TbMnO_3 в последнее время очень активно изучается после открытия в этом соединении колоссального магнитоэлектрического эффекта, свидетельствующего о возможности реального управления диэлектрическими свойствами магнитным полем [1].

Это соединение имеет синусоидально модулированную антиферромагнитную (АФ) структуру A_y с АФ вектором \mathbf{A} и вектором модуляции $k \cong 0,28b^*$ вдоль оси y в интервале температур $T_c < T < T_N \approx 42$ К.

Ниже температуры $T_c \cong 27$ К у АФ вектора появляется еще одна компонента A_z , модулированная магнитная структура становится неколлинеарной (циклоидной) и возникает электрическая спонтанная поляризация P_z вдоль оси z [2]. TbMnO_3 — центросимметричный кристалл (пространственная группа $Pbnm$), содержащий четыре иона марганца и четыре иона тербия в элементарной ячейке. Вышеназванные модулированные фазы возникают в подсистеме спинов марганца в результате конкуренции ферромагнитного обменного взаимодействия ионов в плоскости (x, y) с АФ обменом между плоскостями. Спины тербия упорядочиваются при температурах $T < T' \approx 7$ К.

Магнитные и магнитоэлектрические (МЭ) диаграммы TbMnO_3 в широком температурном интервале в магнитных полях различных направлений величиной до 14 Тл были получены посредством диэлектрических, магнитных и пирозлектрических измерений (см. [3] и имеющиеся там ссылки). Отдельные черты этих фазовых диаграмм получили качественную теоретическую интерпретацию [4–6]. Недавние нейтронографические [7,8] и магнитострикционные [9] измерения обнаружили переход из несоизмеримой в соизмеримую магнитную фазу в достаточно сильных магнитных полях H_x и H_y , в которой компонента электрической поляризации P_x линейно зависит от магнитного поля.

Целью настоящего исследования является, во-первых, такое описание магнитных фазовых диаграмм TbMnO_3 в магнитном поле H_z , которое бы находилось не только в качественном, но и в количественном согласии с экспериментом; во-вторых, — возможное объяснение наблюдаемой линейной зависимости P_x от магнитных полей H_x и H_y .

Проведенный анализ выявил определенные значения и соотношения между параметрами системы, для которых расчетные линии фазовой диаграммы TbMnO_3

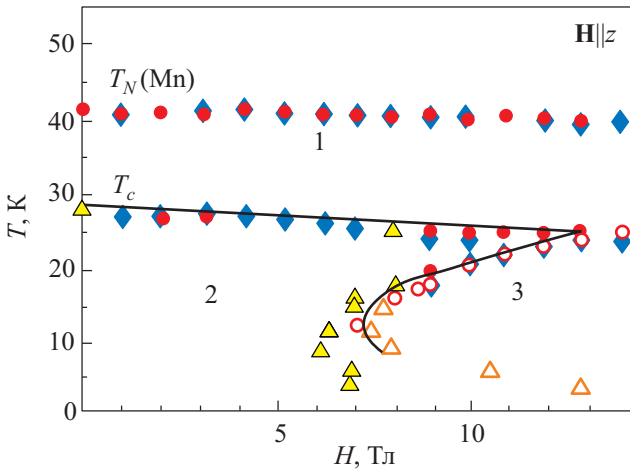


Рис. 1. Фазовая диаграмма TbMnO_3 в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel z$. Кружки, треугольники и ромбы — экспериментальные данные. Светлые и темные символы относятся к результатам, полученным при понижении T (или повышении H) и при увеличении T (уменьшении H). Сплошные линии — расчетные кривые.

в поле H_z хорошо совпадают с экспериментальными. Показано, что в линейную зависимость P_x от магнитных полей H_x и H_y при низких температурах дают вклад спины редкоземельных ионов.

Фазовая диаграмма TbMnO_3 в магнитном поле H_z представлена на рис. 1.

Кружками, треугольниками и ромбами обозначены экспериментальные значения, полученные различными методами [3]. Состоянию 1 соответствует синусоидально модулированная АФ фаза с вектором антиферромагнетизма ионов марганца A_y , направленном вдоль оси y . В фазе 2 спины Mn^{3+} имеют неколлинеарную модулированную структуру с АФ векторами A_y, A_z и спонтанную электрическую поляризацию вдоль оси z . Как видно на рис. 1, в магнитном поле H_z происходит фазовый переход первого рода в состояние 3, которое идентифицируется как однородное слабоферромагнитное [3]. Естественно предположить, что это — переход типа спин-флопа, и в состоянии 3 марганцевая подсистема характеризуется параметрами (A_y, M_z) . В этом состоянии электрическая поляризация отсутствует [3]. В TbMnO_3 электрическая поляризация индуцируется магнитной подсистемой и очень мала (на 2–3 порядка меньше, чем, например, в классическом сегнетоэлектрике BaTiO_3), поэтому ее влиянием на магнитные фазы на рис. 1 можно пренебречь.

В интервале температур $T' < T < T_N$ спины тербия не упорядочены, и магнитные свойства кристалла определяют спины ионов марганца Mn^{3+} . Будем описывать их в модели Гинзбурга–Ландау с помощью следующего выражения для функционала свободной энергии марганцевой подсистемы в поле H_z :

$$F = V^{-1} \int \left\{ \frac{1}{2} a \mathbf{A}^2 + \frac{1}{4} u \mathbf{A}^4 + \frac{1}{2} [\gamma (\partial_y \mathbf{A})^2 + \alpha (\partial_y^2 \mathbf{A})^2] + \frac{1}{2} w A_z^2 + d A_y M_z - M_z H + \frac{1}{2} B M^2 + \frac{1}{2} \lambda (\mathbf{A} \mathbf{M})^2 \right\} dr. \quad (1)$$

Здесь постоянная однородного обмена $a = \xi(T - T_0)$, где T_0 — температура перехода в однородное магнитное состояние. Слагаемые неоднородного обмена обуславливают появление несозмерной спиновой структуры вследствие конкуренции ферромагнитного взаимодействия спинов марганца в плоскости (x, y) с АФ взаимодействием между плоскостями ($\gamma < 0, \alpha > 0$). Постоянная анизотропии $w > 0$, поскольку спины при $T < T_N$ направлены вдоль оси y . Анизотропное слагаемое с коэффициентом d (энергия Дзялошинского) разрешена симметрией TbMnO_3 [6], обменная постоянная $\lambda > 0$ [6].

Равновесные модулированные состояния ищем в виде гармонического ряда [10], ограничиваясь приближением первой гармоники. Магнитные состояния 1–3 и их энергии в температурном интервале $T' < T < T_N$ определяются выражениями, следующими ниже:

1. Коллинеарная модулированная АФ фаза:

$$A_y = \tilde{A} \cos ky, \quad M_z = H / B = h, \quad k^2 = -\gamma / 2\alpha,$$

$$\tilde{A}^2 = -4L / 3u, \quad L = a - a_c = \xi(T - T_N), \quad a_c = \alpha k^4,$$

$$F_1 = -\frac{L^2}{6u} - \frac{H^2}{2B}, \quad T_c < T < T_N = T_0 + a_c / \xi. \quad (2)$$

2. Неколлинеарное модулированное АФ состояние:

$$A_y = A_1 \cos ky, \quad A_z = A_2 \sin ky,$$

$$A_1^2 = (A_0 + 4w + \lambda h^2) / 2u,$$

$$A_2^2 = (A_0 - 3\lambda h^2) / 2u, \quad A_0 = 2(a_c - a) - 3w = 2\xi(T_c^0 - T),$$

$$T_c^0 = T_N - 3w / 2\xi, \quad T < T_c = T_c^0 - 3\lambda h^2 / \xi,$$

$$T_0 = T_c^0 - (2a_c - 3w) / 2\xi,$$

$$F_2 = -\frac{1}{16u} (A_0^2 + 4A_0 w + 6w^2 - 2A_0 \lambda h^2 + 3\lambda^2 h^4) - \frac{H^2}{2B}.$$

3. Однородная слабоферромагнитная фаза (A_y, M_z) :

$$\tilde{a} A + u A^3 + dh = 0, \quad \tilde{a} = a - d^2 / B \approx a < 0,$$

$$A = A_y > 0, \quad M_z = B^{-1} (H - dA), \quad d < 0,$$

$$F_3 = \frac{a}{2} A_y^2 + \frac{u}{4} A_y^4 + \frac{B}{2} M_z^2 - M_z H + d A_y M_z.$$

Сравнение энергий фаз 2 и 3 показывает, что наблюдаемый в TbMnO_3 фазовый переход из состояния 1 в состояние 2 (а не в состояние 3) при $H = 0$ более выгоден, если $2a_c > w$.

Воспользуемся экспериментальными значениями температур Нееля $T_N=42$ К и $T_c^0=27$ К. Тогда из соотношения (2) между ними получаем, что

$$w = 10\xi. \quad (3)$$

Введем обозначения:

$$t = \frac{a}{w} = 0,1(T - T_0) < 0, \quad \varepsilon = 2a_c w^{-1}, \quad b = \frac{d}{w} \sqrt{\frac{u}{\lambda}} < 0, \quad (4)$$

$$y = \sqrt{\frac{u}{w}} A > 0, \quad A_0 = w(\varepsilon - 2t - 3), \quad \lambda h^2 = wz^2, \quad z = cH.$$

Линия фазового перехода второго рода между состояниями 1 и 2 соответствует значению $A_z = A_2 = 0$. Воспользовавшись соотношениями (2) и (3), получаем уравнение этой линии в виде

$$T_{12} = 27 - 15c^2 H^2. \quad (5)$$

На фазовой диаграмме рис. 1 существует критическая точка, общая для всех трех фаз (трехфазная точка). Ее координаты: $T = 25$ К, $H = 13$ Тл. Тогда в соответствии с (5) можно определить значение постоянной $c \cong 0,028$. Полученная расчетная кривая, соответствующая линии фазового перехода между состояниями 1 и 2 (5), изображена сплошной линией на рис. 1.

Фазовый переход между состояниями 2 и 3 является переходом первого рода. Уравнения для линии этого перехода определяем из условия равенства энергий этих фаз с учетом уравнений (2). Имеем:

$$(2t - \varepsilon + 1 + z^2)^2 + 2(1 + z^2)^2 - 4y^2(2t + 3y^2) = 0, \quad (6)$$

$$y^3 + ty + bz = 0, \quad 3z^2 < \varepsilon - 2t - 3, \quad y > 0, \quad b < 0.$$

Эксперимент свидетельствует о наличии минимума на кривой $H(T)$, разделяющей фазы 2 и 3 (рис. 1). Из уравнений (6) для величины $\partial z / \partial t \sim \partial H / \partial T$ получаем выражение

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{4(2y^2 + 2t - \varepsilon + 1 + z^2)}{by + 4z(3z^2 + 2t - \varepsilon + 3)}. \quad (7)$$

С помощью формул (6) и (7) получаем следующие выражения для координат точки минимума:

$$y_0^2 = (\varepsilon - 1 - 2t - z^2) / 2, \quad z_0^2 + 1 = \frac{\varepsilon(\varepsilon - 2t)}{2(\varepsilon - t)}. \quad (8)$$

Знаменатель выражения (7) отрицателен (см. условия (6)), поэтому для $y > y_0$ температура перехода растет с увеличением магнитного поля (верхняя часть кривой), а при $y < y_0$ — наоборот.

Воспользуемся экспериментальными значениями минимума $H \approx 7$ Тл, $T \approx 12,5$ К, учтем связь параметра t с T_0 (4) и выражение для T_0 (2).

В итоге находим следующие значения параметров ε и T_0 :

$$\varepsilon \approx 1,26, \quad T_0 \approx 35,7 \text{ К}. \quad (9)$$

Используя полученное значение ε и координаты трехфазной точки, из первого уравнения (6) находим значение $y \approx 1,11$, а из второго уравнения (6) получаем величину параметра b

$$b \approx -0,5. \quad (10)$$

Таким образом, определены параметры, входящие в уравнения линии фазовых переходов $H_{23}(T)$, с использованием экспериментальных значений T_N , T_c^0 и координат двух точек (трехфазной и минимума). Дальнейший численный расчет уравнений (6) с использованием полученных значений параметров ε , c , b и T_0 дает расчетную линию фазового перехода T_{23} , хорошо описывающую экспериментальные данные (сплошная линия между фазами 2 и 3 на рис. 1).

Гистерезис намагниченности наиболее выражен в окрестности минимума ($H \sim 7$ Тл). Намагниченности $\mathbf{M} = -\partial F / \partial \mathbf{H}$ в фазах 2 и 3 отличаются на величину

$$M_3 - M_2 = -\frac{dA}{B} + \frac{\lambda H}{4Bu} (A_0 - 3\lambda h^2) > 0. \quad (11)$$

Температурная зависимость намагниченности в окрестности минимума имеет вид ступеньки, величина которой уменьшается вблизи трехфазной точки, где второе слагаемое в (11) стремится к нулю. Подобная зависимость $M_z(T)$ приведена для рассматриваемого случая в TbMnO₃ на рис. 19 в работе [3].

При температурах $T < T' \approx 7$ К спины ионов тербия в слабых полях упорядочиваются в несоразмерную АФ структуру с вектором модуляции $k_y = k' \neq k$ и АФ вектором g_x [2]. Провести численный расчет фазовой границы T_{23} изложенным выше способом в случае взаимодействующих спиновых подсистем марганца и тербия представляется невозможным. Для выяснения влияния тербиевой подсистемы на характер зависимости T_{23} от магнитного поля рассмотрим вклад изолированной тербиевой подсистемы в фазовую границу при переходе из модулированного состояния с $g_x = \tilde{g} \cos k'y$ в однородное состояние $g_x = g_0$ в магнитном поле $H_z > 7$ Тл.

Магнитную свободную энергию тербиевой подсистемы, у которой АФ векторы в отличие от марганцевой подсистемы нечетны относительно операции инверсии (см., например, [6]), можно записать в виде

$$F' = V^{-1} \int \left\{ \frac{1}{2} a' g_x^2 + \frac{1}{4} u' g_x^4 - \frac{1}{2} w' g_x^2 + \frac{1}{2} [\gamma' (\partial_y g_x)^2 + \alpha' (\partial_y^2 g_x)^2] - M_z H_z + \frac{1}{2} B M_z^2 + \frac{1}{2} \lambda' g_x^2 M_z^2 \right\} dV. \quad (12)$$

Равновесные значения \tilde{g} и g_0 , соответствующие вариационному минимуму функционала (12) в состояниях 2 и 3, таковы:

$$\begin{aligned} \tilde{g}^2 &= \frac{4}{3u'} \xi'(T'_H - T), \quad T'_H = T' - \lambda'h^2/\xi', \\ a' - w' - \alpha'k'^4 &= \xi'(T - T'), \\ g_0^2 &= -\frac{1}{u'}(a' - w' + \lambda'h^2), \quad a' - w' + \lambda'h^2 < 0, \\ k'^2 &= -\gamma'/2\alpha', \quad \xi' > 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Постоянная $\lambda' > 0$, поскольку наблюдалось уменьшение T'_H с увеличением магнитного поля [1].

Линия фазового перехода первого рода ($F'_2 = F'_3$) описывается уравнением

$$3\tilde{g}^4 = 8g_0^4, \quad (14)$$

из которого легко получить выражение для производной $\partial z / \partial t \sim \partial H / \partial T \sim \partial h / \partial T$ (см. (4)) :

$$\frac{\partial h}{\partial T} = -\frac{\xi'}{2h\lambda'} < 0. \quad (15)$$

При низких температурах T_{23} уменьшается в магнитном поле, что качественно согласуется с экспериментом (рис. 1).

Линейная зависимость электрической поляризации P_x от магнитного поля, перпендикулярного оси z , наблюдалась в TbMnO₃ в достаточно больших магнитных полях в соразмерной АФ фазе [8]. Авторы [8] предположили, что наблюдаемый эффект связан с орбитальными моментами ионов Mn³⁺ и возникает при упорядочении углов в цепочке связей Mn–O–Mn. Представленные результаты (рис. 2 в [8]) получены при температуре $T = 2$ К, где спины ионов Tb³⁺ упорядочены и могут дать вклад в наблюдаемый эффект. Покажем это, используя нечетность АФ вектора тербия при пространственной инверсии и таблицу неприводимых представлений группы симметрии TbMnO₃ [6].

АФ вектор спинов тербия \mathbf{g} лежит в плоскости (x,y) [11], преимущественно вдоль оси x [2]. В магнитном поле $\mathbf{H} \parallel x$ порядка 1 Тл в несоизмерной фазе наблюдался спин-флоп переход [2]. Можно предположить, что он сопровождается спиновой переориентацией $g_x \rightarrow g_y$. В более сильном критическом поле $H_c^x \approx 9$ Тл происходит переход первого рода из несоизмерной в соразмерную АФ фазу [7,8]. Симметрия кристалла допускает в энергии инвариант вида $P_x g_y H_x$ (см. таблицу неприводимых представлений в [6]). Следовательно, в соразмерной АФ фазе при $H > H_c^x$ электрическая поляризация P_x линейно зависит от магнитного поля, $P_x \sim g_y H_x$. Аналогично в поле H_y существует инвариант вида $P_x g_x H_y$. Поэтому при $T < T'$ и $H_y > H_c^y \approx 4,5$ Тл

в соразмерной фазе имеет место линейная зависимость электрической поляризации P_x от магнитного поля, $P_x \sim g_x H_y$. Следовательно, редкоземельные ионы тербия при $T < T'$ дают вклад в линейную зависимость $P_x(H_{x,y})$, наблюдаемую в соразмерной АФ фазе TbMnO₃ [8].

1. T. Kimura., T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
2. M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong., O.P. Vajk, and J.W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
3. T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A.P. Ramirez, *Phys. Rev.* **B71**, 224425 (2005).
4. A.B. Harris, *Phys. Rev.* **B76**, 054447 (2007).
5. M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).
6. И.Е. Чупис, *ФНТ* **34**, 530 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 422 (2008)].
7. T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B72**, 100102 (2005).
8. N. Aliouane, D.N. Argyriou, J. Stempfer, I. Zegkinoglou, S. Landsgesell, and M.V. Zimmermann, *Phys. Rev.* **B73**, 020102 (R) (2006).
9. D. Meier, N. Aliouane, D.N. Argyriou, J.A. Mydosh, and T. Lorenz, *New J. Phys.* **9**, 100 (2007).
10. Ю.А. Изюмов, *Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
11. S. Quezel, F. Tcheou, J. Rossat-Mignod, G. Quezel, and E. Rou-daut, *Physica* **B86–88**, 916 (1977).

Some features of phase diagrams in ferroelectromagnet TbMnO₃

I.E. Chupis

A phenomenological treatment of the magnetic phase diagram of terbium manganite in magnetic field H_z directed along electric polarization is presented. The calculated lines are in a good agreement with the experimental data for definite relations between some parameters of the system. It is shown that the spins of terbium ions make a contribution to the linear dependence of electric polarization on magnetic fields H_x and H_y at low temperatures.

PACS: **75.80.+q** Magnetomechanical effects, magnetostriction.

Keywords: antiferromagnet, modulating phase, magnetic field, electric polarization.