

# ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА ИЗ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА В ЦИКЛОИДНЫЙ МУЛЬТИФЕРРОИК СО СЛАБЫМ ФЕРРОМАГНЕТИЗМОМ ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ ВНЕШНИХ МАГНИТНОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ

С. А. Пикин\*, И. С. Любутин

Институт кристаллографии Российской академии наук  
119333, Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 2013 г.

*Посвящается памяти академика Анатолия Ивановича Ларкина*

Для мультиферроика со структурой типа перовскита описана термодинамика фазового перехода, при котором антиферромагнитный сегнетоэлектрик переходит в новое магнитное состояние, где одновременно могут существовать спиральная структура спинов и слабый ферромагнетизм во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$ . Такое состояние образуется в результате фазового перехода первого рода при некоторой температуре (ниже температуры Нееля  $T_N$ ), когда благодаря эффекту Дзялошинского–Мории появляется геликоидальная магнитная структура. При этом оси электрической поляризации и геликоида магнитных моментов взаимно перпендикулярны и лежат в плоскости  $ab$ , перпендикулярной главной оси  $c$ . В плоскости  $ab$  появляется дополнительная электрическая поляризация  $\mathbf{p}$ , которая уменьшает общую поляризацию сегнетоэлектрика  $\mathbf{P}$ . Описано влияние внешних магнитного и электрического полей на свойства мультиферроика с геликоидальной магнитной структурой. Показано, что знакопеременное электрическое поле вызывает линейное по полю изменение магнитного момента  $\mathbf{m}$ , противоположное по знаку изменению электрического поля  $\mathbf{E}$ . Объяснены наблюдаемые гистерезисные явления, определяющие температурные области перегрева и переохлаждения каждой фазы. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S0044451013090022

## 1. ВВЕДЕНИЕ

*Анатолий Иванович Ларкин внес огромный вклад в науку о сегнетоэлектриках и ферромагнетиках, придав ей современное звучание. Он уделял внимание как ее микроскопическим аспектам, так и феноменологической теории, которая, по его мнению, способна делать основные качественные заключения по актуальным физическим вопросам. Несомненно, ему был бы интересен синтез сегнетомагнитных свойств в современных мультиферроиках. Эта статья посвящена светлой памяти А. И. Ларкина в надежде, что она даст ответы на некоторые вопросы по данной тематике.*

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

Кристаллы мультиферроиков интересны сосуществованием магнетизма и сегнетоэлектричества в одном материале [1–4], различных фазовых состояний, а также своими фазовыми переходами. В мультиферроиках  $(\text{Eu}, \text{Y})\text{MnO}_3$  электрическая поляризация индуцируется геликоидальным упорядочением спинов, что происходит только при температурах, меньших температуры Нееля  $T_N$ . Перовскитоподобные кристаллы  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  имеют орторомбическую структуру и проявляют разнообразные магнитные и диэлектрические свойства. Они становятся почти коллинеарными антиферромагнетиками и параэлектриками при  $T < T_N \approx 50$  К, сегнетоэлектриками при  $T < T_{FE} \approx 30$  К (поляризация  $\mathbf{P}$  вдоль оси  $x$ ), слабыми ферромагнетиками (магнитный момент  $\mathbf{m}$  вдоль оси  $z$ ) с одновременным появлением спиральной структуры с волновым вектором  $\mathbf{q}$  (вдоль оси  $y$ ) при  $T < T_{WF} \approx 20$  К [5].

Для лантанида  $\text{Eu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{MnO}_3$  было экспериментально показано [6], что магнитоэлектрический эффект возникает при приложении магнитного поля определенной (пороговой) величины. При этом спиральная магнитная структура и слабый ферромагнетизм образуются неизбежно одновременно в результате некоторого фазового перехода первого рода при критической температуре, меньшей температуры  $T_{FE}$  сегнетоэлектрического перехода. В работе [7] было доказано, что в приложенном вдоль главной оси  $c$  магнитном поле из-за эффекта Дзялошинского–Мории (ДМ) [8, 9] в перовскитах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  неизбежно уменьшение спонтанной электрической поляризации с одновременным увеличением магнитного момента  $m$  слабого ферромагнетика. Температурная область этого перехода расширяется с возрастанием магнитного поля. В пределах этой области температур магнитный момент быстро возрастает, а поправка к электрической поляризации является отрицательной и также быстро увеличивается по абсолютной величине с ростом магнитного поля выше его порогового значения [6, 7].

Целью данной работы является феноменологическое объяснение термодинамического состояния перовскитов как мультиферроиков (в приложенных магнитном и электрическом полях). Выясняется роль спин-орбитального взаимодействия в возникновении слабого ферромагнетизма и его влияние на спонтанную поляризацию. Рассмотрено влияние приложенного электрического поля разной направленности на описанные эффекты.

## 2. РОЛЬ МОДУЛИРОВАННОСТИ СПИНОВОЙ СТРУКТУРЫ И СЛАБОГО ФЕРРОМАГНЕТИЗМА В МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ

Как известно [8, 9], вклад в свободную энергию кристалла, благоприятствующий по соображениям симметрии появлению модулированной спиновой структуры и скосов спинов в антиферромагнетике (т. е. появлению слабого ферромагнетизма), определяется выражением

$$\mathbf{D}_{i,i+1} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1}]. \quad (1)$$

Вектор  $\mathbf{D}$ , стоящий в (1) перед векторным произведением  $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1}$ , есть вектор Дзялошинского–Мории, зависящий от квантовых состояний орбитальных моментов  $\mathbf{l}_i$  и  $\mathbf{l}_{i+1}$  [8]. В перовскитоподобной структуре вектор  $\mathbf{D}$  зависит от смещения атома кислорода  $\mathbf{u}$ , например, вдоль оси  $x$ , и от расстояния между соседними магнитными ионами  $\mathbf{r}_{i,i+1}$ ,

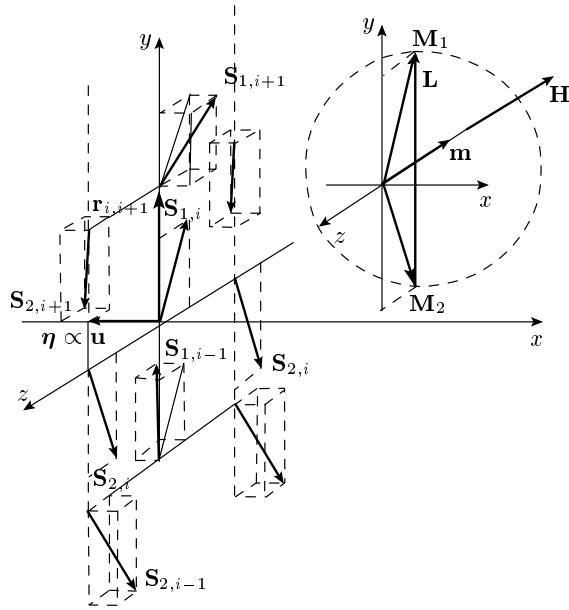
например, вдоль оси  $y$  [2]. Вектор  $\mathbf{D}$  можно записать в виде  $\mathbf{D} = \lambda'[\mathbf{u} \times \mathbf{r}_{i,i+1}]$  или феноменологически  $\mathbf{D} = \zeta(\mathbf{e}_1 \cdot [\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3])[\mathbf{p} \times \nabla]$ , где электрическая поляризация  $\mathbf{p}$  пропорциональна смещению  $\mathbf{u}$  ( $\mathbf{p} \propto \mathbf{u}$ ). Здесь  $\lambda'$  — псевдоскалярная постоянная,  $\zeta$  — скаляр,  $\mathbf{e}_i$  — единичные орты. В неоднородной спиновой структуре вектор  $\mathbf{D}$  есть постоянная величина из-за неизменности величин  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{r}_{i,i+1}$ ,  $\mathbf{p}$  и  $\nabla \sim \mathbf{q}$ .

В кристаллической ячейке кристалла  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  имеется несколько позиций ионов кислорода, европия и иттрия, и геометрия их связей с атомами Mn различна. Изменение этих связей в плоскости  $yz$  и вдоль оси  $x$  может быть различным при изменении температуры и приложенного магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Соответственно при внешнем воздействии в (1) изменяются квантовые состояния и интегралы переноса, что приводит к поворотам спинов  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_{i+1}$ . При этом атомы O смещаются из плоскости  $yz$  вдоль оси  $x$  за счет соответствующей переориентации атомных орбиталей и магнитных моментов [2]. Это приводит к изменению энергии обменного взаимодействия между магнитными ионами. При этом в результате атомных смещений и трансформации орбиталей волновое число  $q_y$  спиновой модулированной структуры увеличивается.

Рассмотрим антиферромагнитное упорядочение спинов ионов Mn в подрешетках 1 и 2 вдоль оси  $z$  (рис. 1). Малые наклоны (скосы) спинов  $\mathbf{S}$  в плоскостях  $xz$  и  $yz$  в соседних узлах могут быть одинаково направлены вдоль оси  $z$ . Треугольник, образованный моментами двух подрешеток  $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$  и антиферромагнитным моментом  $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ , поворачивается вокруг  $z$  в плоскости  $xy$  на большие углы.

При поворотах момента  $\mathbf{L}$  циклоида спинов вдоль оси  $y$ , вдоль которой направлено внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}$ , сохраняет указанные на рис. 1 одинаковые наклоны спинов в цепочках вдоль оси  $z$ . В этом случае вдоль оси  $z$  появляется намагниченность  $\mathbf{m} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$  (слабый ферромагнетизм), которая увеличивается с приложением магнитного поля вдоль той же оси. Таким образом, однородное отклонение магнитных моментов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  из плоскости  $xy$  в направлении оси  $z$  ведет к однородному смещению атомов кислорода  $\mathbf{u}$  вдоль оси  $x$ . Чем больше намагниченность  $\mathbf{m}$ , тем больше смещения  $\mathbf{u}$ . Как отмечалось выше, циклоида магнитных моментов характеризуется волновым вектором  $\mathbf{q}$  вдоль оси  $y$ .

Такая синхронная атомная перестройка и есть магнитоэлектрический эффект, так как смещения  $\mathbf{u}$  изменяют существующую спонтанную поляризацию  $\mathbf{P}$  на малую величину  $\mathbf{p}$ . Как будет показано ни-



**Рис. 1.** Перовскит как слабый ферромагнетик-мультиферроик. Условно показаны магнитные моменты  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  подрешеток 1 и 2, их разность  $\mathbf{L}$  и сумма  $\mathbf{m}$  (на вставке). Вектор  $\boldsymbol{\eta}$  возникает благодаря спин-орбитальным взаимодействиям. Вектор  $\mathbf{r}_{i,i+1}$  одинаков в каждой подрешетке. Повороты спинов  $\mathbf{S}$  в точках  $i-1, i$  и  $i+1$  подрешеток изображены штриховыми линиями. Момент  $\mathbf{m}$  остается постоянным при возникновении спиральной закрутки моментов  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{L}$  в плоскости  $xy$  (обозначен штриховой окружностью на вставке)

же, в данном случае  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{p}$  имеют противоположные знаки. Уменьшение общей поляризации вследствие спин-орбитального взаимодействия, приводящего к поправке  $\mathbf{p}$ , связано с модулированностью спиновой структуры  $\mathbf{q}$ . Увеличение волнового вектора  $\mathbf{q}$  приводит к увеличению поляризации  $\mathbf{p}$ , а значит, и смещения  $\mathbf{u}$ , т. е. к увеличению скоса магнитных моментов. Это означает, что увеличение волнового числа  $q_y$  приводит к увеличению спонтанной намагниченности  $\mathbf{m}$ , т. е. к усилению слабого ферромагнетизма.

### 3. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МУЛЬТИФЕРРОИКА ПРИ НАЛИЧИИ СПИНОВОЙ ЦИКЛОИДЫ

Увеличение намагниченности  $\mathbf{m} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ , возникающей из-за скоса магнитных моментов двух подрешеток, при возрастании приложенного магнитного поля  $\mathbf{H}$  вызвано магнитной восприимчивостью  $\chi_m$ , которая увеличивается на величину  $\delta\chi_m$  бла-

годаря спиновой модуляции. Если бы магнитоэлектрический эффект не был вызван спиральной магнитной структурой, то спонтанная намагниченность слабого ферромагнетика  $\mathbf{m}$  вдоль оси  $z$  была бы обусловлена полем Дзялошинского  $H_D$  [10]:

$$m = \chi_m H_D, \quad H_D = |\eta|L. \quad (2)$$

Здесь  $\eta$  — малая величина релятивистской природы, появляющаяся благодаря спин-орбитальному взаимодействию, вектор  $\boldsymbol{\eta}$  ( $\boldsymbol{\eta} \propto \mathbf{u} \propto \mathbf{p}$ ) параллелен оси  $x$ , вектор антиферромагнетизма  $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$  параллелен оси  $y$  (рис. 1). Это связано с наличием в выражении для свободной энергии постоянной поправки вида

$$\boldsymbol{\eta} \cdot [\mathbf{m} \times \mathbf{L}] = \eta_x m_z L_y, \quad (3)$$

которая является скалярной величиной ввиду того, что  $\mathbf{L}$  меняет знак при инверсии всех координат, включая координаты соседних спинов [10]. При приложении внешнего магнитного поля  $H$  вдоль оси  $z$  эффективное поле дается выражением  $H_{eff} = H_D + H$ . Под его действием возникает слабый ферромагнетизм и соответствующий магнитный момент равен  $m = \chi_m H_{eff}$ , если  $\mathbf{L}$  остается постоянной величиной при отсутствии модуляции спинов.

Свойства таких систем вблизи точки перехода в парамагнитную фазу (во внешнем магнитном поле) описаны в рамках теории Ландау [10]. Термодинамические средние значения  $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{M}$  находятся минимизацией свободной энергии и, вообще говоря, должны учитываться наряду с макроскопическими параметрами  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{p}$ . Слабый ферромагнитный момент  $\mathbf{m}$  остается постоянным при возникновении спиральной закрутки моментов  $\mathbf{M}_{1,2}$  и  $\mathbf{L}$  в плоскости  $xy$ . При наличии спиральной структуры компонента  $L_y$  является знакопеременной величиной, и приведенная выше поправка (3) отсутствует, так как при постоянных величинах  $\boldsymbol{\eta}$  и  $\mathbf{m}$  усреднение по координате  $y$  дает  $\langle \boldsymbol{\eta} \cdot [\mathbf{m} \times \mathbf{L}] \rangle = 0$ , где  $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$  — периодически изменяющаяся функция от  $y$ . Таким образом, существование спирали магнитных моментов не противоречит наличию слабого ферромагнетизма в эффективном магнитном поле.

Поправка  $\delta\chi_m$ , связанная с волновым вектором  $\mathbf{q}$ , отлична от нуля только при учете в выражении для свободной энергии квадратичных членов вида  $\langle (\nabla \cdot [\mathbf{m} \times \mathbf{L}])^2 \rangle \neq 0$ . Учитывая, что рост  $q_y \propto p_x$  приводит к увеличению намагниченности  $m$ , соответствующая поправка в энергии должна быть отрицательной и пропорциональной величине  $-q_y^2 M^2 m^2$ . С учетом вклада  $-\mathbf{m} \times \mathbf{H}$  при приложении внешне-

го поля  $\mathbf{H}$  она приобретает вид  $-\beta q_y^2 M^2 H^2$ , где константа  $\beta$  положительна, а положительная величина  $\delta\chi_m$  равна  $\beta q_y^2 M^2$  <sup>1)</sup>.

Таким образом, пространственная модуляция магнитных моментов подрешеток в антиферромагнетике приводит к увеличению магнитной восприимчивости пропорционально квадрату волнового числа циклоиды, возникающей в мультиферроике наряду с электрическим моментом.

#### 4. ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ПОПРАВКА К СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МУЛЬТИФЕРРОИКА

Запишем свободную энергию  $F$  с учетом температурного изменения момента подрешетки  $M \approx L/2$  в отсутствие внешнего магнитного поля:

$$F = t_1 P_s^2 + \frac{1}{2} b_1 P_s^4 + 2b_1 P_s p_x^3 + \frac{1}{2\chi_{e0}} p_x^2 + \frac{1}{2} b_1 p_x^4 + t_2 q_y^2 M^2 + \frac{1}{2} b q_y^4 M^2 + \zeta q_y M^2 p_x. \quad (4)$$

Выражение (4) записано в предположении существования спонтанной поляризации  $P_s$  ниже точки Нееля. Здесь  $P_x = P_s + p_x$  — полная поляризация перовскита,  $P_s = \sqrt{-t_1/b_1}$  — спонтанная поляризация,  $p_x$  — поправка к значению  $P_s$ , вызванная эффектом ДМ,  $\chi_{e0}$  — электрическая восприимчивость,  $\zeta$  — скаляр,  $|\lambda| = |\zeta|$ ,  $t_1 = a_1(T - T_1)$ ,  $t_2 = a(T - T_2)$ ,  $T_1 \equiv T_{FE}$ ,  $T_2$  — температура перехода в модулированное состояние,  $a$ ,  $a_1$ ,  $b$ ,  $b_1$  — положительные феноменологические постоянные. Из (4) находим приближенно:

$$p_x \approx -\chi_{e0} \zeta q_y M^2, \quad (5)$$

$$F = F_0 + \tilde{t}_2 q_y^2 M^2 - b_2 M^2 q_y^3 + \frac{1}{2} B q_y^4 M^2, \quad (6)$$

где

$$\tilde{t}_2 \approx t_2 - \frac{1}{2} \chi_{e0} \zeta^2 M^2, \quad b_2 = 2b_1 P_s (\zeta \chi_{e0})^3 M^4,$$

$$B = b + b_1 (\chi_{e0} \zeta M^2)^4$$

и постоянная  $F_0$  не зависит от волнового числа  $q_y$  и намагниченности подрешетки  $M$ . Такое рассмотрение имеет смысл при отрицательных значениях

<sup>1)</sup> Эта поправка, связанная с эффектом ДМ, верна лишь в достаточно слабых магнитных полях, которые практически еще не раскручивают циклоиду. В сильных магнитных полях происходит раскрутка циклоиды, например, по механизму индуцированного магнитным полем фазового перехода в однородное антиферромагнитное состояние [11–13]. При этом период циклоиды резко возрастает вблизи критического значения поля.

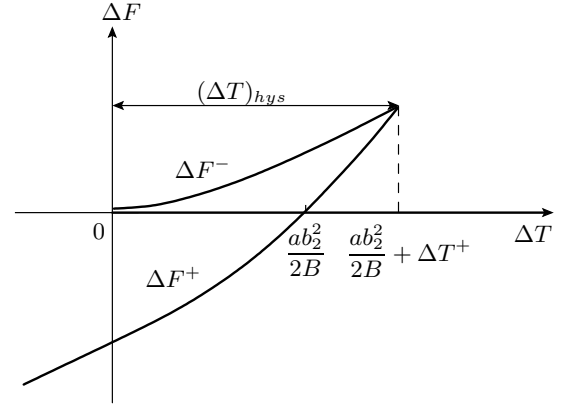


Рис. 2. Температурный гистерезис в мультиферроике. Показан перегрев  $\Delta T^+$  спирально-циклоидного магнитного состояния, сосуществующего в магнитном поле одновременно со слабоферромагнитной фазой. Изображены ветви решения для  $F$  со значениями  $q_y$ , равными нулю и  $q_y^\pm$

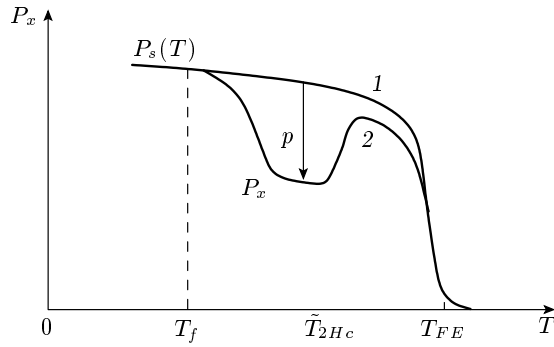
$\tilde{t}_2$ , допускающих фазовый переход из антиферромагнитного состояния в состояние спиновой циклоиды с конечным волновым числом  $q_y$ . Это возможно лишь при достаточно больших значениях  $M$ :  $M^2 > 2t_2/\chi_{e0}\zeta^2$

Отсюда находим значение волнового числа  $q_y^\pm$  образующейся спиральной структуры:

$$q_y^\pm = \frac{3b_2 \pm \sqrt{9b_2^2 - 16B\tilde{t}_2}}{4B}. \quad (7)$$

Ниже точки перехода в модулированное состояние температурное поведение этого волнового вектора определяется величиной  $\tilde{t}_2$ . Знак  $p_x$  зависит от знака волнового числа спирали  $q_y$ . Знак «+» соответствует знаку «+» перед корнем в выражении для  $q_y^+$  и минимуму свободной энергии (6), если ДМ-параметр  $\zeta$  положителен. Знак «-» соответствует знаку «-» перед корнем в выражении для  $q_y^-$  и минимуму свободной энергии (6), если параметр  $\zeta$  отрицателен. Значения  $q_y^\pm$  описывают ветви  $F^+$  и  $F^-$  как результаты этих решений для  $q_y$  (рис. 2). Согласно (5) при инверсии координат знак вектора  $\mathbf{p}$  изменяется на противоположный, т. е. знаки векторов  $\mathbf{P}_s$  и  $\mathbf{p}$  остаются противоположными.

В приложенном магнитном поле в выражениях (6) и (7) эффективно изменяется параметр  $\tilde{t}_2$ :  $\tilde{t}_2 \rightarrow \tilde{t}_{2H} = \tilde{t}_2 - \beta H^2$ , и фазовый переход первого рода в модулированное состояние происходит при значении приведенной температуры  $\tilde{t}_{2Hc} = b_2^2/2B$ , при которой число  $q_y$  претерпевает скачок от нуля к значению



**Рис. 3.** Влияние слабого ферромагнетизма на спиральный мультиферроик. Показаны поведение спонтанной поляризации в отсутствие (1) и в присутствии (2) магнитного поля. Отрицательная поправка (2) к спонтанной поляризации  $P_s$  появляется в достаточно сильном магнитном поле в промежуточной области температур между точками  $T_f$  и  $T_{FE}$ , где имеется переход в спиральный мультиферроик при температуре  $\tilde{T}_{2Hc}$

чению  $q_c^+ = b_2/B$ , если параметр  $\zeta$  положителен. В этой точке скачком изменяется и поляризация:

$$P_{xc} = P_s - \zeta \chi_{e0} q_c^+ M^2.$$

С учетом данных [6, 7], на рис. 3 изображена «магнитная» поправка к спонтанной поляризации в промежуточной области температур, между температурой «замораживания»  $T_f$  и точкой сегнетоэлектрического перехода  $T_{FE}$ . В этой области в магнитном поле происходит фазовый переход первого рода в спиральный мультиферроик при температуре  $\tilde{T}_{2Hc} = T_2 + \tilde{t}_{2Hc}/a$ .

Система способна перегреваться благодаря гистерезисным явлениям, при которых сосуществуют данная модулированная и сегнетоэлектрическая фазы. Под «перегревом» подразумевается неравновесное сосуществование спирального магнитного состояния со слабоферромагнитной фазой выше точки фазового перехода  $\tilde{t}_{2Hc}$  в магнитном поле.

Величину температурного гистерезиса  $(\Delta T)_{hys}$  можно оценить из зависимости  $F(T)$ , исходя из соотношения (6). На рис. 2 показаны ветви  $\Delta F^+ \equiv F^+ - F_0$  и  $\Delta F^- \equiv F^- - F_0$  (знаки  $\pm$  соответствуют знакам для  $q_y^\pm$ ):  $(\Delta T)_{hys} \approx b_2^2/aB$ , причем область перегрева мультиферроика задается соотношениями

$$\begin{aligned} \Delta T_+ &\approx \frac{b_2^2}{16aB}, & \Delta F^-(\tilde{t}_{2Hc}) &= \frac{M^2 \beta^4}{32B^3}, \\ \Delta F^+(0) &= -\frac{27M^2 \beta^4}{64B^3}, & & \\ \Delta F^+\left(\frac{9b_2^2}{16B}\right) &= \Delta F^-\left(\frac{9b_2^2}{16B}\right) &= \frac{27M^2 \beta^4}{512B^3}. \end{aligned} \quad (8)$$

Такой эффект перегрева наблюдался в работе [6].

Области сосуществования и изменения относительной объемной доли мультиферроидной фазы (ниже температуры перехода в сегнетоэлектрик  $T_{FE}$ ) и фазы слабого ферромагнетизма в различных температурных интервалах показаны на фазовой диаграмме в зависимости от истории воздействия магнитного и электрического полей. Установлено, что слабоферромагнитная фаза без спиральной магнитной структуры сосуществовала с сегнетоэлектрической фазой и ниже температуры заморозки спинов  $T_f$ , которая отвечает фазовому переходу первого рода в так называемое «магнитоэлектрическое стекло» [6]. В отсутствие магнитного поля ниже точки  $T_f$  слабоферромагнитная фаза не наблюдалась, и присутствовала только сегнетоэлектрическая фаза. Если в присутствии магнитного поля точка  $\tilde{t}_{2Hc}$ , найденная из соотношений (6) и (7), гипотетически близка к  $aT_f$ , то при охлаждении в области  $\tilde{t}_{2Hc} < \tilde{t}_{2H}$  спонтанная поляризация может возрастать по обычному закону  $\sqrt{T_{FE} - T}$ , что, по-видимому, наблюдалось на опыте [6].

При  $\zeta < 0$  коэффициент  $b_2$  в (6) меняет знак, и вместо (7) решением является волновое число

$$q_y^- = \frac{3b_2 - \sqrt{9b_2^2 - 16B\tilde{t}_2}}{4B} < 0. \quad (9)$$

Таким образом, согласно (9), знак спирали изменяется на противоположный. Однако из (5) следует, что при  $\zeta < 0$  знак поляризации  $p_x$  не изменяется. В точке перехода в спирально-циклоидное магнитное состояние скачок  $q_c^- = b_2/B$  становится отрицательным, а поляризация  $p_x$  претерпевает такой же отрицательный скачок на величину  $-\zeta \chi_{e0} q_c^- M^2$ .

С помощью уравнений (6) и (7) определим величину поправки к электрической поляризации  $p_{yH}$  и поправку  $\delta m = (\delta \chi_m)H$  к магнитному моменту за счет приложенного магнитного поля:

$$p_{yH} = -\zeta \chi_{e0} M^2 q_{yH}^+, \quad \delta m = \beta M^2 (q_{yH}^+)^2 \Delta H, \quad (10)$$

где  $q_{yH}$  — волновое число с учетом внешнего магнитного поля,  $\Delta H \approx H - H_{th}$ .

Магнитное поле предполагается достаточно большим для преодоления порога  $H_{th}$ , связанного, например, с «замораживанием» системы, а также с

магнитной анизотропией. В то же время магнитные поля должны быть достаточно слабы, чтобы они еще не раскручивали циклоиду.

В отсутствие спонтанной поляризации  $P_s$  ниже точки Нееля из выражения (4) следует, что волновое число  $q_y$  имеет два равноправных значения, различающиеся знаком. Соответственно, электрическая поляризация  $p_x$  также имеет два противоположных по знаку значения. Поэтому в отсутствие внешнего электрического поля такой кристалл в среднем не обладает поляризацией при наличии эффекта ДМ. Возможно, что похожая ситуация возникает и в лангаситах в отсутствие спонтанной поляризации выше точки  $T_N$  [14–16]. Приложение электрического поля позволяет такому мультиферроику сделать выбор в пользу конкретных значений  $q_y$  и  $p_x$ .

### 5. РОЛЬ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Пусть теперь при наличии спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_s$ , параллельной оси  $x$ , электрическое поле  $\mathbf{E}$  приложено вдоль оси  $x$  (при температуре  $T < T_{FE} < T_N$ ). Рассмотрим два случая, когда направления векторов  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{p}$  совпадают ( $E_x < 0$ ) и когда они противоположны ( $E_x > 0$ ). Выражение для свободной энергии (4) записывается в виде

$$F = F_0 + \tilde{t}_{2H} M^2 q_y^2 - b_2 M^2 q_y^3 + \frac{1}{2} B M^2 q_y^4 + \chi_{e0} M^2 \zeta q_y E_x. \quad (11)$$

При выводе (11) использованы выражение (5) и феноменологические константы из (6), здесь

$$p_x \approx \chi_{e0} E_x - \chi_{e0} \zeta M^2 q_y, \quad \zeta > 0, \quad q_y > 0,$$

и индекс «+» для  $q_y$  опущен для простоты.

Переход первого рода из антиферромагнетика в модулированную спиновую структуру происходит, если в точке перехода

$$F(q_y > 0) = F(q_y = 0), \quad \partial F(q_y \neq 0) / \partial q_y = 0.$$

В этом случае для отыскания волнового числа  $q_y$  и приведенной температуры перехода  $\tilde{t}_{2H}$  получаем два уравнения. Первое записывается как

$$q_y = \frac{\tilde{t}_{2H} + \sqrt{\tilde{t}_{2H}^2 + 3\chi_{e0} b_2 \zeta E_x}}{b_2}. \quad (12)$$

Второе уравнение в общем случае имеет вид

$$q_y = \frac{b_2}{2B} + \sqrt[3]{-\frac{Q}{2} + \sqrt{\frac{Q^2}{4} + \frac{U^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{Q}{2} - \sqrt{\frac{Q^2}{4} + \frac{U^3}{27}}}, \quad (13)$$

где

$$Q = \frac{b_2^3}{B^3} \left( \frac{t}{2} - \frac{1}{4} + \frac{\Sigma}{2} \right), \quad U = \left( \frac{b_2}{B} \right)^2 \left( t - \frac{3}{4} \right),$$

$$\tilde{t}_{2H} = \frac{b_2^2}{B} t, \quad \Sigma = \frac{B^2}{b_2^2} (\chi_{e0} \zeta E_x),$$

$t$  и  $\Sigma$  — безразмерные величины. При  $E = 0$  из (13) следует, что  $t = 1/2$  и  $q_y = b_2/B$ , причем

$$Q = 0, \quad U = -\frac{1}{4} \left( \frac{b_2}{B} \right)^2,$$

а сумма корней третьей степени в (13) есть сумма комплексно-сопряженных чисел

$$\frac{b_2}{2\sqrt{3}B} \exp \frac{i\pi}{6}, \quad \frac{b_2}{2\sqrt{3}B} \exp \left( -\frac{i\pi}{6} \right),$$

равная  $b_2/2B$ .

При малых значениях  $E_x$  из уравнений (12) и (13) находим, что в точке фазового перехода первого рода в спиральный мультиферроик соответствуют значения

$$q_y \approx \frac{b_2}{B} + \frac{B}{b_2^2} (\chi_{e0} \zeta E_x), \quad (14)$$

$$\tilde{t}_{2H} \approx \frac{b_2^2}{2B} - \frac{B}{b_2} (\chi_{e0} \zeta E_x).$$

Напомним, что здесь  $\tilde{t}_{2Hc}$  — приведенная критическая температура перехода, которая при  $E = 0$  равна  $\tilde{t}_{2Hc} = b_2^2/2B$ .

Из (14) видно, что в приложенном электрическом поле при положительных значениях  $E_x$  (когда  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{p}$  противоположны по направлению) волновое число  $q_y$  в точке перехода увеличивается, а при отрицательных  $E_x$  ( $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{p}$  совпадают по направлению) — уменьшается. При этом поляризация

$$p_x \approx \chi_{e0} E_x - \chi_{e0} \zeta M^2 q_y$$

при положительных  $E_x$  уменьшается по модулю из-за роста слагаемого  $\chi_{e0} E_x$ , если полевая поправка к волновому числу  $(B/b_2^2)\chi_{e0}\zeta E_x$  мала и

$\zeta BM^2/b_2^2 < 1$ , т.е. если мал параметр спин-орбитального взаимодействия  $\zeta$ . На опыте [6], где положительным значениям  $E_a$  соответствуют  $E_x > 0$ , наблюдалось существенное уменьшение поляризации  $p_x$  при приложении положительных  $E_x$ .

При положительных значениях  $E_x$  согласно (14) температура перехода в спиральный мультиферроик понижается, а при отрицательных — повышается. Как следует из (11) и (12), точка перехода  $\tilde{t}_{2H}$  обращается в нуль при

$$\chi_{e0}\zeta E^* = \frac{16}{27} \frac{b_2^3}{B^2}. \quad (15)$$

Если электрическое поле превышает положительное пороговое значение  $E^*$ , то температура перехода  $\tilde{t}_{2H}$  формально становится отрицательной величиной:

$$\tilde{t}_{2H} \approx -\frac{3B}{4b_2}\chi_{e0}\zeta E + \frac{4b_2^2}{9B}. \quad (16)$$

Это означает, что поправка  $\mathbf{p}$  образуется при более низкой температуре, если векторы  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{p}$  противоположны по направлению. При больших положительных значениях  $E_x$  электрическое поле подавляет поляризацию  $\mathbf{p}$ , так как в этом случае  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{p}$  противоположны по направлению. Выражения (15) и (16) для точки перехода в спиральный мультиферроик в электрическом поле справедливы для некоторых промежуточных значений приложенного поля.

Данные опыта для  $\text{Eu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{MnO}_3$  [6] показывают, что малые изменения  $E_x$  и  $\delta m$  находятся в противофазе, причем  $\delta m$  изменяется линейно с изменением  $E_x$ . С учетом того, что магнитная спираль разрушается по мере роста  $E_x$ , в электрическом поле поправка к магнитной восприимчивости  $\delta\chi_m$  может содержать отрицательный вклад  $-\zeta'q_y E_x$ , где положительный параметр  $\zeta'$  связан со спин-орбитальным взаимодействием. В этом случае намагниченность  $\delta m \approx -\zeta'q_y E_x \Delta H$ , что соответствует экспериментальным данным.

Поскольку согласно (14) температура перехода возрастет при отрицательных  $E_x$  (т.е.  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{p}$  одинаково направлены), система «размораживается» и находится в области температур, где происходит фазовый переход по волновому числу  $q_y$  (т.е. по добавке к поляризации  $p_x$ ). При этом намагниченность  $m$  резко возрастает из-за эффекта ДМ (пропорционально  $q_y^2$ ) [7]. По мере уменьшения температуры ниже точки перехода увеличивается модуль отрицательной поправки  $p_x$  (см. рис. 3).

## 6. ВЫВОДЫ

В перовскитоподобных кристаллах при отсутствии центра симметрии имеет место эффект ДМ в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ . В этой плоскости  $ab$  ( $xy$ ) появляются дополнительная поляризация и спиральная модуляция магнитных моментов со взаимно перпендикулярными направлениями. В таких материалах дополнительная электрическая поляризация (за счет эффекта ДМ) пропорциональна квадрату намагниченности как собственно параметра перехода в антиферромагнитное состояние в точке Нееля. В присутствии внешнего магнитного поля появление электрической поляризации при  $T < T_{2Hc}$  обязательно должно сопровождаться возникновением слабого ферромагнетизма вдоль оси  $c$  с сохранением циклоиды магнитных моментов.

Уменьшение общей электрической поляризации вследствие спин-орбитального взаимодействия связано с модулированностью спиновой структуры. В перовскитоподобных мультиферроиках появление волнового числа спирали магнитных моментов связано со смещениями атомов кислорода в структуре этих кристаллов. Возрастание волнового числа  $q_y$  в слабом ферромагнетике с уменьшением температуры приводит к увеличению спонтанной намагниченности  $m$ . При этом в выражении для магнитной восприимчивости появляется положительная поправка, квадратично связанная с волновым вектором  $q_y$  и намагниченностью подрешеток  $M$ . На этой основе описана термодинамика фазового перехода первого рода антиферромагнитного сегнетоэлектрика в спин-циклоидный мультиферроик со слабым ферромагнетизмом и со скачками электрической поляризации и намагниченности.

Особый интерес представляет зависимость рассматриваемых явлений от приложенного электрического поля  $\mathbf{E}$ . Например, если  $\mathbf{E}$  приложено по оси  $x$ , то возникает поляризация  $p_x$  и меняется величина волнового вектора  $q_y$  в этом мультиферроике.

Показано, что в поле  $\mathbf{E}$  поправка  $\mathbf{p}$  к спонтанной поляризации (появляющаяся из-за эффекта ДМ) возрастает, если направления  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{E}$  совпадают. Одновременно уменьшается и волновое число  $\mathbf{q}$  магнитной спирали. При этом в поле  $\mathbf{E}$  температура, при которой появляется  $\mathbf{p}$ , увеличивается. В противном случае (т.е. когда векторы  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{E}$  противоположно направлены) с ростом  $E_x$  модуль  $|p_x|$  отрицательной поправки  $p_x$  снижается, и таким образом повышается общая поляризация  $P_x$ . При этом температура возникновения поправки  $p_x$  уменьшается. В то же время с ростом  $E_x$  слабый магнитный момент  $m$  (в

присутствии наряду с полем  $\mathbf{E}$  постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}$ ) возрастает, если  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{E}$  параллельны, и убывает, если  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{E}$  антипараллельны.

Приложение знакопеременного электрического поля вызывает линейное по полю изменение магнитного момента, противоположное по знаку изменению электрического поля, что также возможно благодаря эффекту ДМ. Такой эффект наблюдался экспериментально в кристалле  $\text{Eu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{MnO}_3$  [6].

Гистерезисные явления существенно усложняют описываемые явления. В данной работе определены температурные области перегрева и переохлаждения мультиферроика при наложении магнитного и электрического полей. При этом учтена близость точек переходов в сегнетоэлектрическое, мультиферроидное и слабоферромагнитное, а также стеклообразное магнитоэлектрическое состояния. Показано, что перегрев мультиферроика происходит в значительно более узкой температурной области по сравнению с его переохлаждением. Это соответствует данным эксперимента [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Диагностика наноструктур» (грант № 24\_3.1).

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Kumar, A. K. Pramanik, A. Banerjee et al., Phys. Rev. B **73**, 184435 (2006).
2. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).
3. P. Chaddah et al., Phys. Rev. B **77**, 100402(R) (2008).
4. D. I. Khomskii, Physics **2**, 20 (2009).
5. J. Hemberger, F. Schrettle, A. Pimenov et al., Phys. Rev. B **75**, 035118 (2007).
6. Y. J. Choi, C. L. Zhang, N. Lee et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 097201 (2010).
7. С. А. Пикин, Кристаллография **56**, 719 (2011).
8. T. Moriya, Phys. Rev. Lett. **4**, 228 (1960).
9. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **46**, 1420 (1964). [I. Dzyaloshinskii, Sov. Phys. JETP **19**, 960 (1964)].
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
11. А. К. Звездин, А. П. Пятаков, УФН **179**, 897 (2009).
12. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, УФН **182**, 593 (2012).
13. А. К. Zvezdin and A. P. Pyatakov, Europhys. Lett. **99**, 57003 (2012).
14. I. S. Lyubutin, P. G. Naumov, B. V. Mill, K. V. Frolov, and E. I. Demikhov, Phys. Rev. B **84**, 214425 (2011).
15. I. S. Lyubutin, P. G. Naumov, and B. V. Mill, Europhys. Lett. **90**, 67005 (2010).
16. S. A. Pikin and I. S. Lyubutin, Phys. Rev. B **86**, 064414 (2012).