

Магнитострикция гексагональных монокристаллов HoMnO_3 и YMnO_3

© Н.С. Павловский^{1,2}, А.А. Дубровский^{1,3}, С.Е. Никитин^{4,5}, С.В. Семенов^{1,2},
К.Ю. Терентьев¹, К.А. Шайхутдинов¹

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

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

³ International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures,
Wroclaw, Poland

⁴ Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids,
Dresden, Germany

⁵ Institut für Festkörper- und Materialphysik, Technische Universität Dresden,
Dresden, Germany

E-mail: nspav1991@gmail.com

(Поступила в Редакцию 4 сентября 2017 г.)

Исследована магнитострикция гексагональных монокристаллов HoMnO_3 и YMnO_3 в широком диапазоне приложенных магнитных полей до $H = 14 \text{ Т}$ для всех возможных комбинаций ориентации магнитного поля H и магнитострикции $\Delta L/L$. Результаты измерений $\Delta L/L(H, T)$ хорошо согласуются с магнитной фазовой диаграммой монокристалла HoMnO_3 , приведенной ранее другими авторами. Показано, что немонотонное поведение магнитострикции монокристалла HoMnO_3 обусловлено ионом Ho^{3+} , при этом магнитный момент иона Mn^{3+} параллелен гексагональной оси кристалла. Аномалии, обнаруженные в магнитострикционных измерениях HoMnO_3 , хорошо коррелируют с фазовой диаграммой этих соединений. Для изоструктурного монокристалла YMnO_3 с немагнитным редкоземельным ионом зависимости $\Delta L/L(H, T)$ хорошо описываются обычным квадратичным законом для широкого диапазона температур (4–100 К). Кроме того, в работе проведена качественная оценка магнитострикционного эффекта при учете влияния кристаллического электрического поля на ион гольмия.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 16-32-00163.

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45555.257

1. Введение

Мультиферроики, в которых сосуществуют магнитное упорядочение и сегнетоэлектричество, интенсивно изучались в последние десятилетия из-за возможности их потенциального использования в качестве функциональных элементов, преобразователей и устройств хранения информации [1–5]. Такое внимание обусловлено возможностью того, что в этих соединениях с помощью магнитного поля можно контролировать электрические свойства, и наоборот, поэтому основные возможные механизмы их связи на микроскопическом уровне заслуживают изучения.

Манганиты RMnO_3 ($R = \text{Gd-Lu, Y, Sc}$) являются мультиферроиками [6,7]. Эти материалы могут кристаллизоваться в два структурных типа: ромбический или гексагональный. Тип упорядочения зависит от радиусов редкоземельных элементов. В случае, когда R — ион с малым ионным радиусом ($R = \text{Ho-Lu}$ и Y, Sc, In), RMnO_3 кристаллизуется в гексагональной упаковке с пространственной группой $P63cm$. Если R — ион с большим ионным радиусом ($R = \text{Gd-Dy}$), RMnO_3 синтезируется в орторомбическую структуру с пространственной группой $Pbnm$. Кроме того, в работе [8] было обнаружено, что гексагональный RMnO_3 с небольшим

радиусом иона R становится орторомбическим, если одновременно применять высокое давление (4 GPa) и высокую температуру (1000°C) [8]. Системы обоих типов исследованы достаточно подробно [1,2,6–18].

Магнитные фазовые диаграммы гексагонального RMnO_3 достаточно сложны, как было показано в [6,7,11]. В данных работах было сделано заключение, что эти системы имеют, по меньшей мере, два типа магнитного порядка, связанных с $4f$ - и $3d$ -подсистемами. Также хорошо известно, что гексагональные манганиты являются антиферромагнетиками, а также сегнетоэлектриками с высокими температурами сегнетоэлектрического упорядочения, в диапазоне от 590 до 1000 К. Антиферромагнитный порядок возникает при низких температурах (ниже 100 К) и сосуществует с сегнетоэлектричеством.

Гексагональный HoMnO_3 является сегнетоэлектриком ниже 830 К и антиферромагнетиком ниже $T_N \sim 76 \text{ К}$. Как следует из результатов данной работы [6], магнитные моменты марганца могут иметь два возможных положения: в магнитной структуре $P63cm$ ($33 < T < T_N$ при нулевом внешнем магнитном поле, спины иона Mn^{3+} перпендикулярны гексагональной оси кристалла) и $P63cm$ конфигурация ($5.2 < T < 33 \text{ К}$, спины Mn параллельны гексагональной оси). Магнитная структура промежуточной фазы описывается группой симметрии

$P\bar{6}_3$; она имеет более низкую магнитную анизотропию [6,7]. Также возможно, что в пространственной группе $P\bar{6}_3cm$ только треть из спинов иона Mn^{3+} направлены вдоль кристаллографической гексагональной оси, тогда как в фазе $P\bar{6}_3cm$ спины Mn^{3+} повернуты в плоскости на 90° [19–21].

Но роль ионов Ho^{3+} в магнитном упорядочении монокристалла $HoMnO_3$ остается неясной. Большинство результатов указывает на то, что моменты Ho^{3+} упорядочиваются вдоль гексагональной оси. В работе [22] была предложена модель о неколлинеарности упорядочения ионов Ho^{3+} в гексагональной плоскости. Кроме того, в результате проведения экспериментов по рассеянию нейтронов было сделано предположение об антиферромагнитном упорядочении вдоль гексагональной оси части моментов Ho^{3+} ниже или в близкой к температуре спиновой переориентации ионов Mn^{3+} [23,24].

Симметрия гексагональных монокристаллов $HoMnO_3$ запрещает прямое магнитоэлектрическое взаимодействие, поэтому магнитоупругий эффект является логическим объяснением этой связи [25]. Как указано в [6], фазовая диаграмма сама по себе недостаточна для определения того, играет ли магнитоупругая связь ведущую роль, поэтому необходимо было провести измерения эффекта магнитострикции. Однако в работах [6,7] данные измерения были проведены только для одного направления в случае гексагонального монокристалла $HoMnO_3$. Кроме того, величины приложенных полей были недостаточны, соответствуя небольшому участку магнитной фазовой диаграммы.

В данной работе представлены измерения магнитострикционного эффекта со всеми (пятью) возможными конфигурациями магнитное поле — $\Delta L/L$ для значений приложенных магнитных полей вплоть до 14 Т и в широком диапазоне температур. Кроме того, для определения роли ионов Ho^{3+} мы проводили те же измерения с гексагональными монокристаллами $YMnO_3$, т.е. в монокристалле, где магнитные ионы Ho^{3+} были замещены на немагнитные ионы Y^{3+} . Этот подход использовался ранее при исследовании констант магнитообъемной связи в $YbInCu_4$ [26].

2. Эксперимент

Высококачественные гексагональные монокристаллы $HoMnO_3$ и $YMnO_3$ выращивали методом оптической зонной плавки с четырехзеркальной печью FZ-4000 (Crystal System Corp). Условия роста были практически такими же, как в [27]. Полученные стержни были вначале очень хрупкими, поэтому образцы отжигались на воздухе в течение 8 h при температуре $t = 800^\circ C$, а затем охлаждались в печи. Рентгеноструктурные исследования подтвердили, что параметры решетки монокристалла соответствуют результатам работы [27]. Данные рентгенофлуоресцентного анализа показали, что после второго сантиметра роста отношения $Ho:Mn$, $Y:Mn$ становились равны 1 и оставались неизменными

в течение оставшегося времени роста. Образцы были ориентированы с использованием сканирующей электронной микроскопии по линиям Кикучи. Дальнейшие кубические образцы были вырезаны из стержня и ориентированы по ортогональным кристаллографическим осям (c, a, b') , где c — ось симметрии 6-го порядка, a — ось второго порядка, а b' перпендикулярна a и c . Магнитные измерения проводились с помощью установок Quantum Design PPMS 6000 и вибрационного магнитометра [28]. Измерения магнитострикции были выполнены в Лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша, с использованием экспериментальной установки для магнитострикционных измерений на основе сверхпроводящего соленоида Oxford 15 T [29]. Измерения магнитострикции проводились для пяти конфигураций направлений между стрикционным эффектом ($\Delta L/L$) и приложенным магнитным полем (H) для кристалла $HoMnO_3$ и для трех конфигураций монокристалла $YMnO_3$.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена намагниченность M в зависимости от приложенного магнитного поля H в монокристалле $HoMnO_3$ для разных температур. Когда магнитное поле прикладывается вдоль гексагональной оси c , на кривой намагниченности наблюдается поведение, соответствующее spin-flop transition. Зависимости $M(H)$ становятся монотонными выше 30 К, что является температурой, при которой магнитная группа симметрии кристалла изменяется от $P\bar{6}_3cm$ к $P\bar{6}_3c$. При приложении магнитного поля вдоль оси a , на графиках $M(H)$ не наблюдается каких-либо особенностей. Эти результаты хорошо согласуются с результатами работы [22].

На рис. 2 показана зависимость магнитного момента от температуры в приложенном магнитном поле $H = 0.1$ Т. Очевидно, что критические точки на графике обнаруживаются при приложении магнитного поля вдоль оси c . Первая такая точка около $T = 4.7$ К соответствует первой переориентации моментов марганца и/или упорядочению ионов Ho^{3+} [7]. Вторая точка при $T = 37$ К соответствует переориентации ионов марганца от $P\bar{6}_3cm$ в конфигурацию $P\bar{6}_3c$. Температура Нееля, соответствующая упорядочению ионов марганца при $T = 76$ К, явно не видна из-за сильного парамагнитного вклада ионов Ho^{3+} . Когда приложенное магнитное поле направлено вдоль оси второго порядка, на графике $M(T)$ нет аномалий.

Поперечная магнитострикция монокристалла $HoMnO_3$ показана на рис. 3. Можно заметить немонотонное поведение графика магнитострикции для всех трех возможных конфигураций направления магнитного поля (стрикция, см. рис. 3). Величина магнитострикции имеет минимум в температурном диапазоне $T = 4.2$ –6 К, т.е. вблизи первой „критической“ точки зависимости $M(T)$ (рис. 2), которая, как упоминалось выше, соответствует первой переориентации моментов

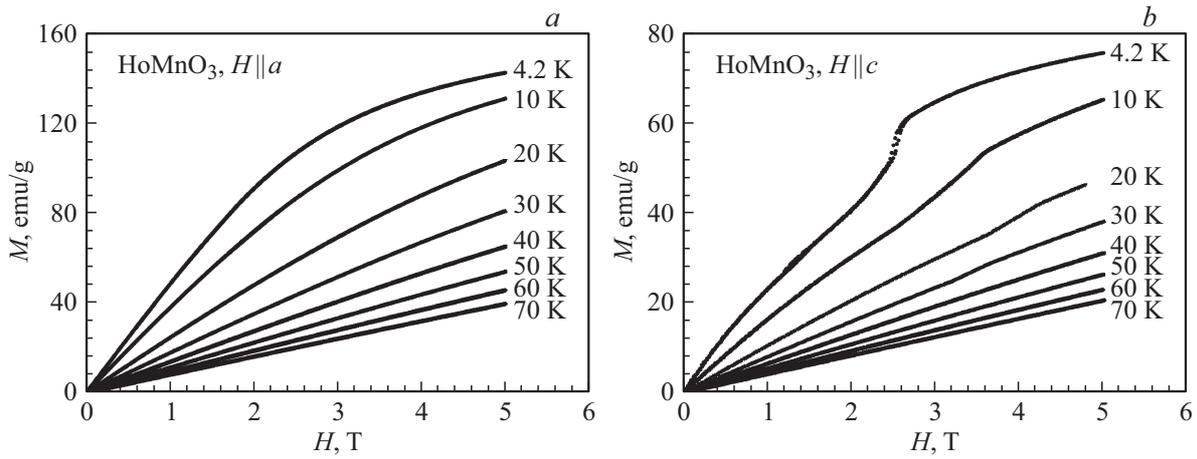


Рис. 1. Зависимость магнитного момента M от магнитного поля H при разных температурах вдоль a - и c -осей для гексагонального монокристалла HoMnO_3 .

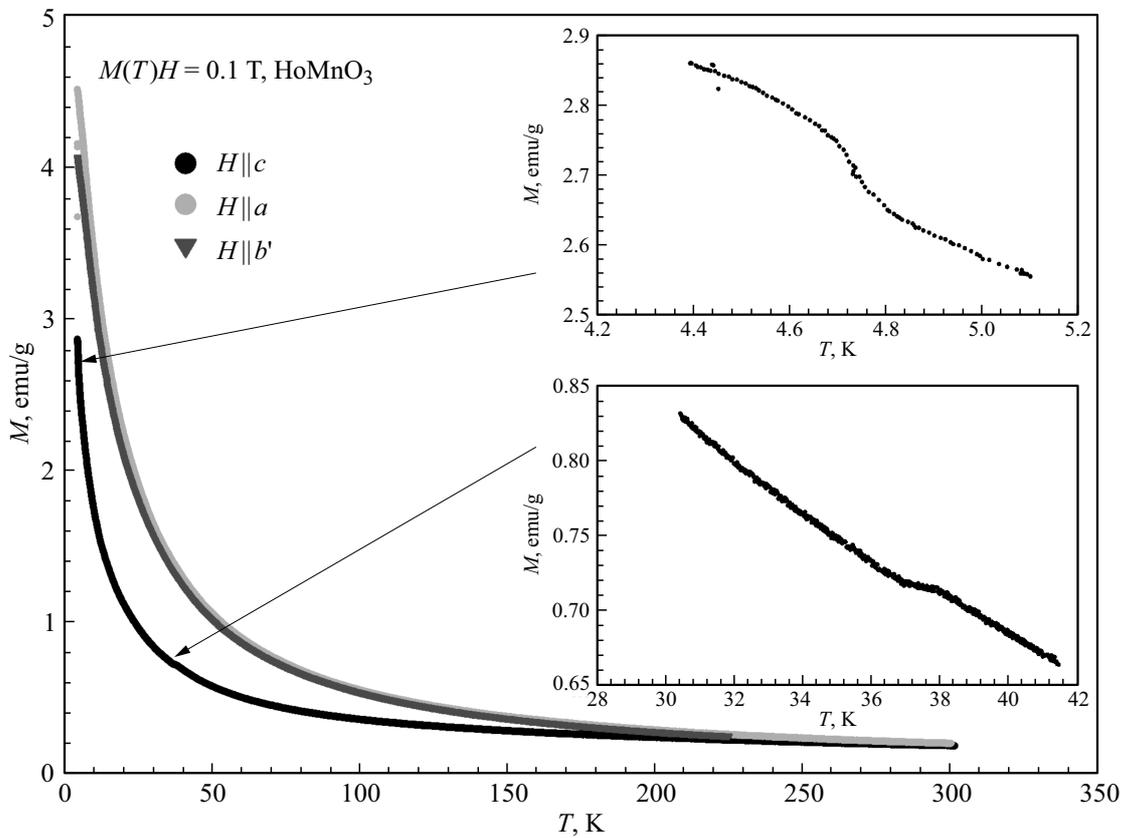


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности M в магнитном поле $H = 0.1 \text{ T}$ вдоль трех кристаллографических осей. Вставки: детали намагниченности вблизи критических температур вдоль оси c .

марганца или упорядочению ионов Ho^{3+} . Величина магнитострикции в этой конфигурации составляет $\sim 10^{-5}$, что типично для $4f$ - и $3d$ -элементов. Как ион марганца, так и ион гольмия могут быть ответственными за этот эффект.

На рис. 4 показан продольный эффект магнитострикции в монокристалле HoMnO_3 . Низкотемпературная часть этих графиков была хорошо описана в [6,7]

для конфигурации $\Delta L/L \parallel c$, $H \parallel c$, однако поведение магнитострикции в области сильных магнитных полей (выше 7 T) в данных работах не представлено. Из наших данных видно, что после возрастания значения магнитострикции достигающего плавного максимума следует уменьшение ее значения в обоих направлениях вдоль осей шестого и второго порядков. Также можно обратить внимание, что для конфигурации cc при поле $H = 14 \text{ T}$

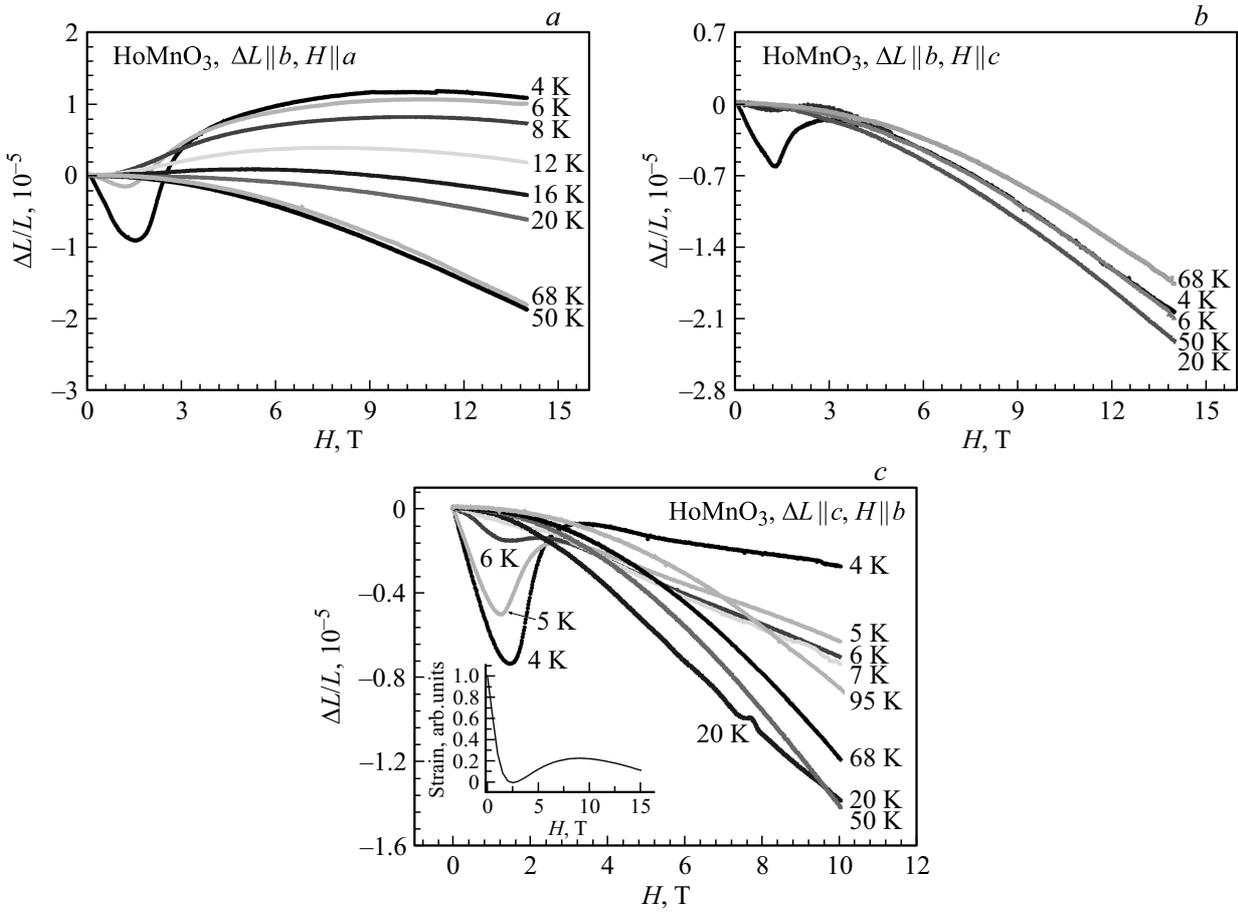


Рис. 3. Поперечная магнитострикция HoMnO₃ при различных температурах в различных конфигурациях. Вставка: расчет магнитострикции подсистемы Ho³⁺ в приближении кристаллического электрического поля.

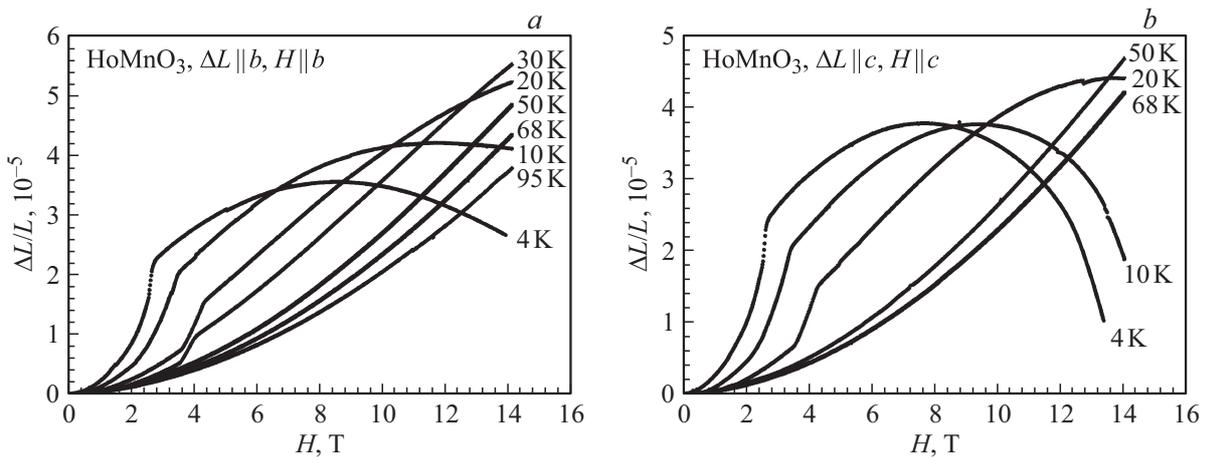


Рис. 4. Продольная магнитострикция HoMnO₃ при различных температурах в различных конфигурациях.

магнитострикция меняет знак. При температурах выше $T = 30$ К график не имеет аномалий. Другой важный момент: величина эффекта составляет около $4 \cdot 10^{-5}$, что типично как для $3d$ -элементов, таких как ионы Mn^{3+} , так и для $4f$ -элементов, как ионы Ho^{3+} . Стоит отметить, что немонотонное поведение магнитострикции

наблюдается только в температурах ниже $T = 30$ К, т.е. ниже температуры спиновой переориентации марганца [6,7]. Мы заключаем, что в первом приближении ионы Mn^{3+} ответственны за наблюдаемые эффекты. Хотя, как упоминалось выше, обычно ионы редкоземельных металлов ответственны за поведение магнитострикции,

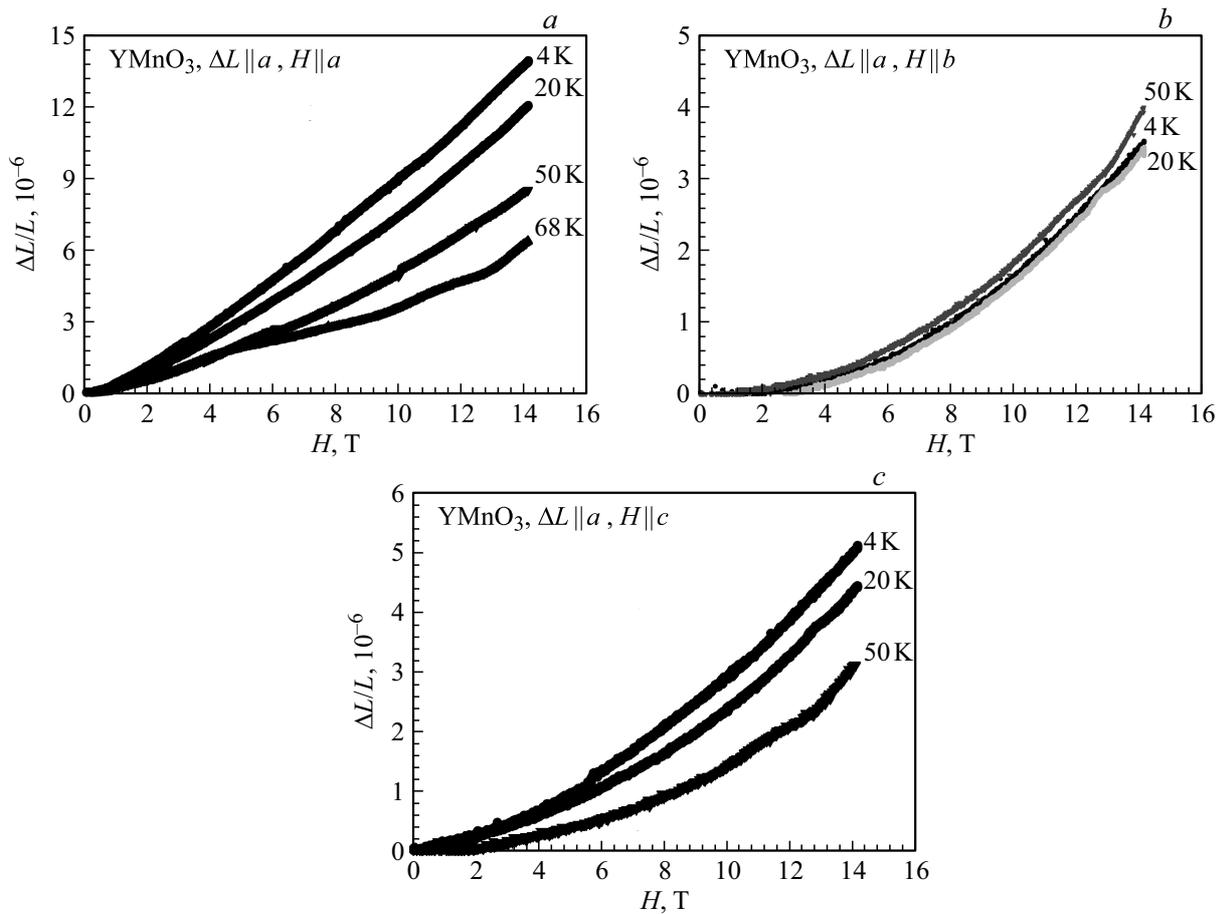


Рис. 5. Поперечная и продольная магнитострикции YMnO_3 при различных температурах для различных конфигураций.

которая отличается от квадратичного типа. Поэтому мы можем также предположить, что ион гольмия определяет форму магнитострикционных кривых, но поскольку эффект наблюдается при температурах ниже спин-переориентационного перехода марганца, можно также предположить, что существует связь между ионами марганца и гольмия. Характер взаимодействия $3d$ - и $4f$ -элементов остается неисследованным и остается важной проблемой для физики магнитных явлений.

Чтобы проверить этот вывод, мы провели измерения на гексагональном монокристалле YMnO_3 , с самым близким по структуре соединением без магнитного $4f$ -иона к исследованным монокристаллам HoMnO_3 (рис. 5). Все зависимости $\Delta L/L(H, T)$ монотонны для всех конфигураций эксперимента. Это позволяет сделать вывод о том, что ионы Ho^{3+} определяют поведение магнитострикции, но только тогда, когда магнитный момент ионов Mn^{3+} параллелен гексагональной оси кристалла (конфигурация $R\bar{6}3cm$).

Как видно из сравнения магнитострикционных графиков для монокристаллов HoMnO_3 и YMnO_3 , основным источником исследуемого эффекта является подсистема Ho^{3+} . Магнитострикция в кристаллах, включающих ионы $4f$, определяется двумя различными механизмами: одноионной магнитострикцией, вызванной эффектом

кристаллического поля, и двухионной обменной магнитострикцией [30].

Ионы R^{3+} в гексагональном RMnO_3 могут занимать два неэквивалентных положения. Параметры кристаллического поля CEF B_l^m для этих положений были рассчитаны для YbMnO_3 M. Diviš и др. [31]. Мы пересчитали параметры B_l^m из Yb^{3+} в Ho^{3+} и получили набор параметров CEF для двух неэквивалентных положений Ho^{3+} .

X. Fabreges и др. [32] показали для YbMnO_3 , что взаимодействие между подсистемами Mn^{3+} и Yb^{3+} может быть описано молекулярным полем ионов Mn^{3+} , влияющих на подсистему Yb^{3+} . Это молекулярное поле стремится выровнять магнитные моменты Yb^{3+} перпендикулярно магнитному моменту Mn^{3+} . Мы применили этот подход к нашей системе и получили модельный гамильтониан для подсистемы Ho :

$$H = \sum B_T^m O_l^m - \sum g_J \mu_B J_i H_{\text{mol}} - \sum g_J \mu_B J_i H_{\text{external}}, \quad (1)$$

первый член представляет собой вклад кристаллического электрического поля, второй член описывает взаимодействие между магнитными подсистемами Mn и Ho , а третий член — энергия внешнего магнитного поля.

Используя гамильтониан (1) используя программу McPhase [http://www.mcphase.de], были вычислены ком-

поненты тензора напряжений. Эти компоненты позволяют качественно описать наши результаты по измерению магнитострикции. Результаты расчета показаны во вставке рис. 3. Ясно, что для конфигурации $L \parallel c$, $H \parallel b$ при $T = 4$ К расчеты хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Поэтому мы можем утверждать, что аномалии в данных магнитострикции обусловлены влиянием электрического поля кристалла в присутствии молекулярного поля подсистемы Mn^{3+} .

Чтобы улучшить наше понимание о поведении магнитострикции, взаимодействие Ho–Mn должно быть проанализировано более подробно. Наша простая модель имеет лишь узкий диапазон применимости, особенно потому, что мы не включили в рассмотрение обменную магнитострикцию. Более того, параметры кристаллического электрического поля, которые мы вычислили для $HoMnO_3$ по параметрам $YbMnO_3$ [31], нельзя считать четко определенными, поэтому необходимы дополнительные эксперименты по оптической или нейтронной спектроскопии для определения параметров B_l^m .

4. Заключение

Можно утверждать, что ионы Ho^{3+} оказывают большое влияние на магнитострикционные эффекты в $HoMnO_3$: эти ионы влияют на механизм связи в гексагональных кристаллах $HoMnO_3$. Примечательно, что эффекты наблюдались в области фазовой диаграммы, где ионы Mn^{3+} упорядочены антиферромагнитно. Дальнейшие исследования должны быть проведены для разработки микроскопической модели, описывающей связь в исследуемых соединениях. Взаимодействие между $3d$ - и $4f$ -ионами остается неисследованным и остается важной проблемой для физики магнитных явлений. Гексагональные манганиты $RMnO_3$ могут оказаться подходящими объектами для решения этой проблемы.

Авторы благодарны А.А. Подлесняку (Oak Ridge National Laboratory) за помощь в обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka. *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
- [2] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein. *Nature (London)* **430**, 541 (2004).
- [3] M. Fiebig. *J. Phys. D* **38**, 8, R123 (2005).
- [4] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature (London)* **442**, 759 (2006).
- [5] S.W. Cheong, M. Mostovoy. *Nature Mater.* **6**, 1, 13 (2007).
- [6] F. Yen, C.D. Cruz, B. Lorenz, E. Galstyan, Y.Y. Sun. *J. Mater. Res.* **22**, 2163 (2007).
- [7] B. Lorenz. *ISRN Condens. Matter Phys.* **2013**, 43 (2013).
- [8] J.S. Zhou, J.B. Goodenough, J.M. Gallardo-Amores, E. Morán, M.A. Alario-Franco, R. Caudillo. *Phys. Rev. B* **74**, 014422 (2006).
- [9] M. Mostovoy. *Nature Mater.* **9**, 188 (2010).
- [10] O.P. Vajk, M. Kenzelmann, J.W. Lynn, S.B. Kim, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 087601 (2005).
- [11] O.P. Vajk, M. Kenzelmann, J.W. Lynn, S.B. Kim, S.-W. Cheong. *Appl. Phys.* **99**, 08E301 (2006).
- [12] Shi-Zeng Lin, Xueyun Wang, Yoshitomo Kamiya, Gia-Wei Chern, Fei Fan, David Fan, Brian Casas, Yue Liu, Valery Kiryukhin, Wojciech H. Zurek, Cristian D. Batista, Sang-Wook Cheong. *Nature Phys.* **10**, 970 (2014).
- [13] H. Das, A.L. Wysocki, Y. Geng, W. Wu, C.J. Fennie. *Nature Commun.* **5**, 2998 (2014).
- [14] M. Fiebig, Th. Lottermoser, R.V. Pisarev. *J. Appl. Phys.* **93**, 8194 (2003).
- [15] N. Lee, Y.J. Choi, M. Ramazanoglu, W. Ratcliff, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **84**, 020101(R) (2011).
- [16] G. Ping, W. WeiTian, Z. Wei, S. YuMing. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **57**, 1875 (2014).
- [17] W. Wang, B. Xu, P. Gao, W. Zhang, Y. Sun. *Solid State Commun.* **177**, 7 (2014).
- [18] B. Khana, H.A.R. Aliabad, N. Razghandi, M. Maqbool, S.J. Asadabadi, I. Ahmad. *Comp. Phys. Commun.* **187**, 1 (2015).
- [19] J. Vermette, S. Jandl, M. Orlita, M.M. Gospodinov. *Phys. Rev. B* **85**, 134445 (2012).
- [20] M. Fiebig, C. Degenhardt, R.V. Pisarev. *J. Appl. Phys.* **91**, 8867 (2002).
- [21] B. Lorenz, A.P. Litvinchuk, M.M. Gospodinov, C.W. Chu. *PRL* **92**, 087204 (2004).
- [22] H. Sugie, N. Iwata, K. Kohn. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1558 (2002).
- [23] S. Nandi, A. Kreyssig, L. Tan, J.W. Kim, J.Q. Yan, J.C. Lang, D. Haskel, R.J. McQueeney, A.I. Goldman. *PRL* **100**, 217201 (2008).
- [24] A. Muñoz, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casáis, J.L. Martínez, M.T. Fernández-Díaz. *Chem. Mater.* **13**, 1497 (2001).
- [25] S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K.-H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, J.-G. Park. *Nature* **451**, 805 (2008).
- [26] N.V. Mushnikov, T. Goto. *Phys. Rev. B* **70**, 054411 (2004).
- [27] C. Fan, Z.Y. Zhao, J.D. Song, J.C. Wu, F.B. Zhang, X.F. Sun. *J. Crystal Growth* **388**, 54 (2014).
- [28] A.D. Balaev, Yu.V. Boyarshinov, M.M. Karpenko, B.P. Khrustalev. *Prib. Tekh. Eksp.* **3**, 167 (1985).
- [29] V.I. Nizhankovskii. *Eur. Phys. J. B* **71**, 55 (2009).
- [30] M. Doerr, M. Rotter, A. Lindbaum. *Adv. Phys.* **54**, 1, 1 (2005).
- [31] M. Diviš, J. Hölsä, M. Lastusaari, A.P. Litvinchuk, V. Nekvasil. *J. Alloys Comp.* **451**, 662 (2008).
- [32] X. Fabrèges, I. Mirebeau, P. Bonville, S. Petit, G. Lebras-Jasmin, A. Forget, G. André, S. Pailhès. *Phys. Rev. B* **78**, 21, 214422 (2008).