

## О возможности пьезомагнитоэлектрического эффекта в центросимметричном манганите тербия

И.Е. Чупис

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

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2016 г., после переработки 19 декабря 2016 г.  
опубликована онлайн 25 июля 2017 г.

Проведенный феноменологический анализ показал возможность обнаружения пьезомагнитоэлектрического эффекта (ПМЭЭ) в центросимметричном манганите тербия в достаточно сильных магнитных полях и при низких температурах, где спины тербия и марганца однородно упорядочены. В магнитном поле, направленном вдоль оси  $Y$ , при воздействии на кристалл упругих напряжений  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{zy}$  показаны возможности возникновения ПМЭЭ, пьезоэлектричества и линейной магнитострикции. Предсказано также существование слабого ферромагнетизма в подсистеме марганцевых спинов.

Проведено феноменологічний аналіз, який показав можливість виявлення п'єзомагнітоелектричного ефекту (ПМЕЕ) у центросиметричному манганіті тербію в досить сильних магнітних полях та при низьких температурах, де спіни тербію та марганцю однорідно впорядковані. У магнітному полі, спрямованому уздовж осі  $Y$ , при дії на кристал пружної напруги  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{zy}$ , показано можливості виникнення ПМЕЕ, п'єзоелектрики та лінійної магнітострикції. Передбачено також існування слабого ферромагнетизму у підсистемі марганцевих спінів.

PACS: **75.80.+q** Магнитомеханические и магнитоэлектрические эффекты;  
78.20.Ls Магнитооптические явления.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, пьезоэлектричество, магнитострикция, пьезомагнитоэлектрический эффект, антиферромагнетик.

Как известно, в кристалле существуют электрическая, магнитная и упругая подсистемы, управляемые электрическим  $\mathbf{E}$  и магнитным  $\mathbf{H}$  полями и внешними напряжениями  $\sigma_{ik}$ . Термодинамический потенциал этих взаимодействующих между собой подсистем в переменных внешних параметров  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\sigma_{ik}$  имеет вид

$$\tilde{\Phi} = -\frac{1}{8\pi} \varepsilon_{ik} E_i E_k - \frac{1}{8\pi} \mu_{ik} H_i H_k - \frac{1}{2} \tilde{\mu}_{iklm} \sigma_{ik} \sigma_{lm} - J_i^s H_i - \alpha_{ik} E_i H_k - \gamma_{i,kl} E_i \sigma_{kl} - \lambda_{i,kl} H_i \sigma_{kl} - \pi_{ijkl} E_i H_j \sigma_{kl}. \quad (1)$$

В (1)  $\varepsilon$ ,  $\mu$  — диэлектрическая и магнитная проницаемости,  $\tilde{\mu}$  — упругие постоянные,  $J_i^s$  — спонтанный магнитный момент. В термодинамическом потенциале (1) выписаны лишь линейные по внешним параметрам  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\sigma_{ik}$  слагаемые, дающие наибольшие по величине эффекты. Слагаемое с коэффициентом  $\alpha$  описывает линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект, далее (с коэффициентом  $\gamma$ ) — пьезоэлектрическая энергия, затем энергия линейной магнитострикции. Последнее слагаемое с коэффициентом  $\pi$  соответствует линейно-

му взаимодействию друг с другом всех трех подсистем и называется пьезомагнитоэлектрической (ПМЭ) энергией. Коэффициенты в слагаемых, содержащих магнитное поле, меняют знаки при операции инверсии времени, т.е. эти слагаемые относятся к одному магнитному домену. Линейные МЭ эффект, магнитострикция и ПМЭ эффект возможны только в магнетиках с несколькими магнитными подрешетками, т.е. в антиферромагнетиках (АФМ). Однако в формулу (1) антиферромагнитный (АФ) вектор не входит.

Соответствующие внешним полям электрический дипольный момент  $\mathbf{P}$ , намагниченность  $\mathbf{M}$  и тензор деформации  $u_{ik}$  определяются из соотношений

$$P_i = -\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial E_i}, \quad M_i = -\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial H_i}, \quad u_{ik} = -\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \sigma_{ik}}, \quad \text{т.е.} \quad (2)$$

$$P_i = \dots + \pi_{ijkl} H_j \sigma_{kl},$$

$$M_i = \dots + \pi_{ijkl} E_j \sigma_{kl},$$

$$u_{kl} = \dots + \pi_{ijkl} E_i H_j.$$

Из (2) видно, что ПМЭ эффект (ПМЭЭ) означает индуцирование  $\mathbf{P}$  при одновременном приложении напряжения и магнитного поля, возникновение  $\mathbf{M}$  при одновременном действии напряжения и электрического поля и возникновение линейных МЭ свойств в среде при ее деформировании.

Однако до сих пор попытки обнаружить ПМЭЭ в  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  (Радо, 1962 [1]) и в  $\text{LiCoPO}_4$  (Ривера и Шмид, 1994, [2]) были безуспешными.

И только совсем недавно в работе [3] было заявлено об открытии ПМЭЭ в centrosymmetric диспрозиевом ортоферрите  $\text{DyFeO}_3$ . В этом соединении при низких температурах, когда спины диспрозия находятся в однородном упорядоченном состоянии с АФ вектором  $g_x$ , приложение давления  $\sigma_{xy}$  в присутствие магнитного поля  $H_z$  приводило к появлению  $P_z$ , т.е. к ПМЭ слагаемому вида  $E_z H_z \sigma_{xy}$  в термодинамическом потенциале (1). Для корректного описания МЭ и других эффектов в АФМ следует исходить из требований его кристаллохимической симметрии и учитывать АФ вектор  $\mathbf{L}$ , являющийся его параметром порядка. При этом термодинамический потенциал удобно записывать в переменных моментов  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{L}$ ,  $u_{ik}$ . В этих переменных ПМЭ слагаемое в  $\text{DyFeO}_3$  имеет вид  $P_z M_z g_x u_{xy}$ , где  $g_x$  — компонента АФ вектора диспрозия.

В настоящем сообщении рассматривается возможность наблюдения ПМЭЭ в манганите тербия  $\text{TbMnO}_3$ , который имеет такую же centrosymmetric орторомбическую структуру  $P_{bnm}$ , как и  $\text{DyFeO}_3$ . Четыре иона  $\text{Mn}(\text{Fe})$  находятся в centrosymmetric позициях, а четыре редкоземельных иона  $\text{Tb}(\text{Dy})$  — в не-centrosymmetric позициях решетки (рис. 6.2 в [4]). Таблицы неприводимых представлений для этих соединений аналогичны (см. табл. 6.2. в [4]). Однако эти соединения имеют разные типы спиновых АФ состояний. Спиновые состояния железа и диспрозия в  $\text{DyFeO}_3$  — однородные, а марганца и тербия в  $\text{TbMnO}_3$  — преимущественно модулированные, период модуляции которых несоизмерим с периодом решетки [5]. В достаточно сильных магнитных полях в  $\text{TbMnO}_3$  возможен переход из несоизмеримого в соразмерное магнитное состояние, и тогда в случае состояния  $g_x$  для спинов тербия при температурах  $T < T' \approx 7 \text{ K} = T_N^{\text{Tb}}$  можно ожидать наблюдения ПМЭЭ, аналогичного обнаруженному в диспрозиевом ортоферрите. Из экспериментальных фазовых диаграмм работы [6] следует, что соразмерные спиновые состояния, приводящие к ПМЭЭ, можно ожидать только в очень сильных магнитных полях порядка 10 Тл при направлении полей вдоль осей  $X$  и  $Z$ . Соответствующие ПМЭ энергии имеют вид  $E_x H_x \sigma_{xy}$ ,  $E_z H_z \sigma_{xy}$ .

При направлении постоянного магнитного поля вдоль оси модуляции  $Y$  условия наблюдения ПМЭЭ более благоприятны. Рассмотрим этот случай подробнее. В  $\text{TbMnO}_3$  с понижением температуры ниже тем-

пературы Нееля  $T_N^{\text{Mn}} \approx 42 \text{ K}$  возникает синусоидально модулированная вдоль оси  $Y$  структура спинов марганца (обозначим ее  $A_y$ , где  $\mathbf{A}$  — АФ вектор). При температуре  $T_c \approx 28 \text{ K}$  возникает еще одна АФ составляющая  $A_z$ , в результате чего спиновая структура становится циклоидой в плоскости  $(Y, Z)$ , и при этом появляется электрическая поляризация  $P_z$  вдоль оси  $Z$ . При этом спины тербия парамагнитны, они упорядочиваются при более низких температурах  $T < T_N^{\text{Tb}} \approx 7 \text{ K}$  в несоразмерное состояние в плоскости  $(X, Y)$  с несколько другим значением вектора модуляции  $k_y$  [7].

Постоянное магнитное поле  $H_y$  в области температур  $T_N^{\text{Tb}} < T < T_c$  уменьшает величину электрической поляризации  $P_z$  в подсистеме спинов марганца, и в поле порядка нескольких тесла переориентирует ее к оси  $X$ . Этот так называемый поляризационный флуп возникает в результате переориентации спиновой циклоиды, создающей электрическую поляризацию, из плоскости  $(Y, Z)$  в плоскость  $(X, Y)$ . Переориентация плоскостей циклоид — это магнитный фазовый переход первого рода между несоразмерными спиновыми состояниями, который не является спин-флопом [8].

При низких температурах  $T < 7 \text{ K}$ , когда спины тербия несоразмерно упорядочены, магнитное поле  $H_y$  порядка 1–2 Тл переориентирует спины тербия к оси  $X$  (в состояние  $g_x$ ) [9]. Это состояние еще модулировано. Но в полях  $4 \text{ Tl} < H_y \leq 6 \text{ Tl}$  наблюдался переход первого рода из несоразмерного в соразмерное состояние, как для спинов тербия, так и для спинов марганца, и линейный МЭ эффект  $P_x \sim H_y$  [10].

Отметим, что этот линейный МЭ эффект возникает вследствие инварианта в энергии вида  $P_x H_y g_x$ , где  $g_x$  — АФ вектор тербия в соразмерной фазе (см. табл. 6.2 в [4]).

В соразмерной фазе марганцевой подсистемы возникает и возможность слабого ферромагнетизма за счет инварианта в энергии вида  $M_y A_z$ .

Для анализа воздействия деформации на соразмерное состояние манганита тербия запишем термодинамический потенциал в переменных моментов  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{A}$ ,  $g_x$ ,  $u_{ik}$

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0(\mathbf{A}) - \frac{1}{2} a g_x^2 + \frac{1}{4} C g_x^4 + \\ + \frac{P_i^2}{2\chi_i^e} + \frac{M_y^2}{2\chi^m} + \frac{s}{2} u_{ik}^2 - \mathbf{PE} - M_y H_y - u_{xy} \sigma_{xy} - \\ - u_{zx} \sigma_{zx} - d M_y A_z - \tilde{\alpha}_{xyx} P_x M_y g_x - \beta_{xzx} P_x A_z g_x - \\ - \tilde{\lambda}_{yxz} M_y A_x u_{zx} - \tilde{\gamma}_{yzxy} P_y A_z g_x u_{xy} - \\ - \tilde{\pi}_{yxy} P_y M_y g_x u_{xy} - \tilde{\pi}_{zyxz} P_z M_y g_x u_{zx}. \end{aligned} \quad (3)$$

Связь коэффициентов линейных МЭ эффекта, электрострикции, магнитоэлектрики и ПМЭЭ в выражениях (1) и (3) такова [4]:  $\alpha_{ik} = \tilde{\alpha}_{ikl} L_l$ ,  $\lambda_{i,kl} = \tilde{\lambda}_{iklm} L_m$ ,  $\gamma_{i,kl} = \tilde{\gamma}_{iklmn} L_m L_n$  и  $\pi_{ijkl} = \tilde{\pi}_{ijklm} L_m$  ( $\mathbf{L}$  — АФ вектор). В рассматриваемом случае в модели двух подрешеток для спинов марганца имеем АФ вектор  $\mathbf{A}$ , и в той же модели для спинов тербия АФ вектор  $\mathbf{g}$ . В этом случае получаем:  $\alpha_{xy} = \tilde{\alpha}_{xyx} g_x$ ,  $\lambda_{y,zx} = \tilde{\lambda}_{yxzx} A_x$ ,  $\gamma_{yxy} = \tilde{\gamma}_{yxyz} A_z g_x$ ,  $\pi_{yxy} = \tilde{\pi}_{yxyx} g_x$ ,  $\pi_{zyx} = \tilde{\pi}_{zyxz} g_x$ .

В термодинамическом потенциале (3)  $\chi^e, \chi^m$  — электрическая и магнитная восприимчивости, равновесный АФ вектор спинов тербия  $g_x^2 = a/C$ . Два последних члена в (3) описывают возможные ПМЭЭ в TbMnO<sub>3</sub> в магнитном поле, направленном вдоль вектора модуляции. Эти слабые четвертого порядка по моментам, т.е. ожидаемые ПМЭЭ являются самыми слабыми. Минимизируя потенциал (3) по моментам, получаем для них выражения, где оставлены лишь слабые, которые возникают под действием напряжений  $\sigma_{xy}$  и  $\sigma_{zx}$ :

$$\begin{aligned} P_y &= \chi_y^e (E_y + \tilde{\gamma} u_{xy} A_z g_x + \tilde{\pi} M_y u_{xy} g_x), \\ P_z &= \chi_z^e (E_z + \tilde{\pi} M_y u_{zx} g_x), \\ M_y &= \chi_y^m (H_y + \dots + \tilde{\lambda} u_{zx} A_x + \tilde{\pi} P_y u_{xy} g_x), \\ u_{xy} &= s^{-1} (\sigma_{xy} + \tilde{\gamma} P_y A_z g_x + \tilde{\pi} P_y M_y g_x), \\ u_{zx} &= s^{-1} (\sigma_{zx} + \tilde{\lambda} M_y A_x + \tilde{\pi} P_z M_y g_x). \end{aligned} \quad (4)$$

Из (4) видно, что в соразмерной низкотемпературной фазе TbMnO<sub>3</sub> даже в отсутствие внешних полей должны существовать пьезоэффект (слабое с коэффициентом  $\tilde{\gamma}$  в  $P_y$ ) и линейная магнитоэлектрика (слабое с коэффициентом  $\tilde{\lambda}$  в  $M_y$ ) при приложении напряжений соответственно  $u_{xy}$  и  $u_{zx}$ . Но ПМЭ слабые в (4) означают возможность одновременного воздействия на все подсистемы кристалла — электрическую, магнитную и упругую — посредством одного из полей:  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  или напряжения  $\sigma_{ik}$ . Действительно, из (4) следует, что приложенное электрическое поле создает пьезомагнетизм, магнитное поле порождает пьезоэлектричество, а приложенное давление создает МЭ свойства в кристалле.

Таким образом, проведенный феноменологический анализ показал возможность обнаружения ПМЭЭ в центросимметричном манганите тербия в достаточно сильных магнитных полях и при низких температурах, где спины тербия и марганца однородно упорядочены. В магнитном поле, направленном вдоль оси спиновой модуляции  $Y$ , при воздействии на кристалл упругих напря-

жений  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{zy}$  показаны возможности возникновения ПМЭЭ, пьезоэлектричества и линейной магнитоэлектрики. Предсказано также существование слабого ферромагнетизма в подсистеме марганцевых спинов.

1. G.T. Rado, *Phys. Rev.* **128**, 2546 (1962).
2. J.-P. Rivera and H. Schmid, *Ferroelectrics* **161**, 91 (1994).
3. T. Nakajima, Y. Tokunaga, Yasujiro Taguchi, Yoshinori Tokura, and Takahisa Arima, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 197205 (2015).
4. Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев, *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Физматлит, Москва (2001).
5. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
6. T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, A.P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **71**, 224425 (2005).
7. S. Quezel, F. Tcheout, J. Rossat-Mignot, G. Quezel, and E. Roudaut, *Physica B* **86–88**, 916 (1977).
8. I.E. Chupis and H.A. Kovtun, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 182901 (2013).
9. 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**, 087205 (2005).
10. N. Aliouane, D.N. Argyriou, J. Stremper, I. Zegkinoglou, S. Landsgesell, and M.V. Zimmermann, *Phys. Rev. B* **73**, 020102(R) (2006).

#### About the possibility of piezomagnetoelectric effect in centrosymmetric terbium manganite

I.E. Chupis

The phenomenological analysis of the commensurate state in orthorhombic terbium manganite in strong magnetic field at the low temperatures where manganese and terbium spins are ordered is provided. The possibilities of the piezomagnetoelectric effect (PMEE), piezoelectricity and linear magnetostriction under strains  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{zy}$  in magnetic field along  $Y$  axis are predicted. The canted AF state also is possible in the manganese subsystem.

PACS: **75.80.+q** Magnetomechanical effects, magnetostriction;  
78.20.Ls Magneto-optical effects.

Keywords: magnetoelectric effect, piezoelectricity, magnetostriction, piezomagnetoelectric effect, anti-ferromagnetic.