

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л. В. КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Фрейдман Александр Леонидович

**Экспериментальное исследование прямого и обратного
магнитоэлектрического эффекта в монокристаллах**

$\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Шайхутдинов К.А.

КРАСНОЯРСК - 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Актуальность темы исследования	4
Степень разработанности темы исследования.....	4
Цели и задачи работы	5
Научная новизна.....	6
Практическая значимость.....	6
Методология и методы исследования.....	7
Положения, выносимые на защиту	7
Публикации.....	8
Апробация	9
Степень достоверности результатов	9
Структура диссертации.....	9
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Определения.....	10
1.2. Термодинамический потенциал.....	12
1.3. Методики измерения магнитоэлектрического эффекта.....	16
1.4. Оксидбораты	21
1.5. Мультиферроик $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$	30
1.6. Алюмоборат гольмия $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$	37
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ <i>ME_E</i>-ЭФФЕКТА	41
2.1. Метод измерения <i>ME_E</i> -эффекта.....	43
2.2. Особенности конструкции и режимы работы измерительной установки	45
2.3. Соленоид магнитного поля.....	48
2.4. Стабилизация температуры.....	48
2.5. Большой шток	49
2.6. Малый шток и капсула.....	49

2.7.	Калибровка ME_E -режима измерений.....	50
2.8.	Линейность связи катушек в вибрационном режиме.....	51
2.9.	Линейность связи катушек в ME_E -режиме.....	52
2.10.	Частотная калибровка связи катушек в ME_E -режиме.....	55
	ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 2	60
Глава 3. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОНОКРИСТАЛЛЕ		
	HoAl₃(VO₃)₄	61
3.1.	Детали эксперимента.....	62
3.2.	Магнитные измерения.....	62
3.3.	ME_H - и ME_E -эффекты.....	65
3.4.	Диэлектрическая проницаемость.....	71
3.5.	Термодинамический потенциал.....	73
3.6.	Микроскопическая модель.....	75
	ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 3	81
Глава 4. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРОБОРАТЕ		
	САМАРИЯ SmFe₃(VO₃)₄	82
4.1.	Эксперимент.....	82
4.2.	Результаты.....	83
4.3.	Обсуждение.....	89
	ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 4	91
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	94

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последнее время материалы, проявляющие магнитоэлектрический эффект привлекают повышенное внимание со стороны исследователей благодаря их перспективности с точки зрения различных приложений электроники. На основе магнитоэлектрического эффекта возможно создание таких устройств как датчики тока и магнитного поля, новые типы оперативной памяти, логические элементы, гираторы, линии задержки.

Эти материалы также привлекательны и с точки зрения фундаментальной науки, так как природа магнитоэлектрического эффекта еще до конца не известна.

Редкоземельные оксибораты с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, где R – редкоземельный элемент или Y, M – металлы Al, Ga, Fe, Sc, Cr, привлекают внимание исследователей благодаря наличию в них магнитоэлектрического эффекта, а также ряда других интересных явлений, таких как магнитодиэлектрический эффект и метамагнитные переходы.

Степень разработанности темы исследования

На момент начала 2016 года по данным системы Web of Science насчитывается около 700 публикаций, посвященных редкоземельным оксиборатам. На данный момент определена степень влияния редкоземельной подсистемы на такие параметры как температура фазового перехода, сопровождаемого сменой пространственной группы симметрии из $R32$ в $R3_121$, а также факт наличия или отсутствия этого перехода, температура антиферромагнитного упорядочения подсистемы железа в ферроборатах.

На ферроборатах проведена серия нейтронных исследований, которая показывает сильное влияние редкоземельной магнитной подсистемы на тип магнитного упорядочения подсистемы железа в кристалле.

Также были проведены экспериментальные работы по изучению ME_H -эффекта (изменение поляризованности образца ΔP во внешнем магнитном поле H) в ферро- и алюмоборатах, которые указывают на сильную связь электрической поляризации, индуцированной магнитным полем, с магнитострикцией. На основе феноменологического подхода достигнут некоторый прогресс в понимании магнитоэлектрических свойств и связи их с симметрией кристалла. Однако на данный момент нет микроскопической теории магнитоэлектрического эффекта в боратах, которая могла бы стать инструментом поиска соединений с высокими значениями эффектов при комнатных температурах, что важно для приложений.

Не смотря на большое количество работ, экспериментальный подход к исследованию магнитоэлектрических свойств имеет некую однобокость, так как в абсолютном большинстве случаев исследование строится на экспериментальном изучении ME_H -эффекта, в то время как обратный к нему ME_E -эффект (изменение намагниченности ΔM во внешнем электрическом поле E) совершенно не исследован в этой системе. По этой причине исследование магнитоэлектрического ME_E -эффекта представляет огромный интерес.

Цели и задачи работы

Цель диссертационной работы – исследование прямого и обратного магнитоэлектрических ME_H - и ME_E -эффектов в монокристаллах алюмобората гольмия $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и ферробората самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Разработка, сборка и калибровка экспериментальной установки, позволяющей проводить следующие измерения:
 - а) намагниченность как функция электрического и магнитного полей, а также температуры (ME_E -эффект);
 - б) поляризация как функция магнитного поля и температуры (ME_H -эффект);
 - в) диэлектрическая проницаемость, как функция магнитного поля и температуры (магнитодиэлектрический эффект).

2. Проведение измерений магнитодиэлектрического, ME_H - и ME_E -эффектов на монокристалле $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$;
3. Проведение измерений ME_E -эффекта на монокристалле $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$;
4. Разработка качественной микроскопической модели механизма магнитоэлектрического эффекта в монокристалле $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Научная новизна

1. Впервые реализована установка, позволяющая проводить измерения ME_E -эффекта в абсолютных значениях намагниченности (с амплитудой электрического поля до 1.5 кВ/см), ME_H -эффекта, диэлектрической проницаемости ϵ и намагниченности M , как функции температуры T и магнитного поля H в диапазоне температур от 4.2 - 350 К в магнитных полях до 70 кЭ, что позволяет получать новые экспериментальные данные для мультиферроиков и соединений, проявляющих магнитоэлектрический эффект.
2. Впервые получены экспериментальные данные ME_E -эффекта для монокристаллов $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$.
3. Впервые предложена качественная микроскопическая модель механизма, ответственного за магнитоэлектрический и магнитодиэлектрический эффекты.

Практическая значимость

Была разработана и собрана экспериментальная установка, которая позволяет проводить измерения ME_H -, ME_E -эффекта и магнитодиэлектрического эффекта, что будет полезно для исследования огромного числа соединений, проявляющих магнитоэлектрические свойства. Эту установку можно назвать уникальной, поскольку на настоящий момент никем более не публикуются данные о ME_E -эффекте на монокристаллах.

Впервые проведены исследования ME_E -эффекта в соединениях $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Впервые проведены исследования магнитодиэлектрического

эффекта в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Данные ME_E -эффекта имеют большое значение для понимания магнитоэлектрических свойств в боратах, так как до проведения этой работы было известно лишь о виде и характере ME_H -эффекта, но ничего не известно об обратном ему ME_E -эффекте.

Предложена качественная микроскопическая модель, описывающая магнитодиэлектрический, ME_H - и ME_E -эффекты, а также магнитострикцию в соединении $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$, которая дает новый толчок к пониманию ключевых моментов поиска соединений с высокими значениями эффектов при больших температурах.

Методология и методы исследования

В данной работе используется оригинальный подход для исследования магнитоэлектрических свойств, связанный с измерением магнитоэлектрического ME_E -эффекта. Проведение измерений на редкоземельных оксиборатах обладает своей спецификой. В монокристаллах наблюдается двойникование, возможно образование двух типов цепочек октаэдров 3d-ионов с правым и левым направлением вращения. Это, в свою очередь, сказывается на величине наблюдаемых магнитоэлектрических эффектов. Ввиду последнего, на монокристалле $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ были проведены комплексные измерения магнитодиэлектрического, ME_E - и ME_H -эффектов, а также магнитные измерения, используя один и тот же кристалл. Соединение $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$ широко исследовано другими авторами, поэтому наше исследование, посвященное ферроборату самария, ограничивалась измерением ME_E -эффекта.

Положения, выносимые на защиту

Результаты исследования магнитоэлектрического ME_E -эффекта в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Обнаружена линейная зависимость ME_E -эффекта от внешнего электрического поля, зависимость от внешнего магнитного поля имеет максимум. Эффект нечетен относительно внешнего магнитного и электрического полей.

Результаты исследования магнитодиэлектрического эффекта в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Обнаружено увеличение диэлектрической проницаемости кристалла по мере увеличения магнитного поля при поперечной конфигурации измерений, и уменьшение ее при продольных измерениях.

Качественное представление механизма магнитоэлектрического эффекта в соединении $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Результаты исследования магнитоэлектрического ME_E -эффекта в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Обнаружено наличие эффекта на частоте прикладываемого электрического поля, а также на частоте в два раза превышающей ее. Первая гармоника ME_E -эффекта линейна относительно внешнего электрического поля, а вторая имеет квадратичную зависимость. Как и в случае алюмобората гольмия, относительно магнитного поля первая гармоника магнитоэлектрического эффекта в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет максимум и нечетна относительно него, вторая гармоника имеет два максимума по магнитному полю. Кроме того, ME_E -эффект меняет свой знак не только в поле 0 кЭ, но и в поле $\pm 3,5$ кЭ при $T=4.2$ К. Первая гармоника ME_E -эффекта нечетна относительно электрического поля, в то время как вторая четна.

Публикации

По данным диссертационной работы опубликовано три статьи в центральной научной печати.

1. А.Д. Балаев, А.Л. Фрейдман. Реализация метода измерения ME_E -эффекта Астрова на базе вибрационного магнитометра // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. - №1. – С. 20-23.
2. A. L. Freydmann, A. D. Balaev, A. A. Dubrovskiy, E. V. Eremin, V. L. Temerov, and I. A. Gudim. Direct and inverse magnetoelectric effects in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115. – P. 174103.

3. А.Л. Фрейдман, А.Д. Балаев, А.А. Дубровский, Е.В. Еремин, К.А. Шайхутдинов, В.Л. Темеров, И.А. Гудим. Влияние электрического поля на намагниченность монокристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // ФТТ. – 2015. – Т.57 (№7). – С. 1334-1338.

Апробация

Результаты, полученные в работе, докладывались на следующих конференциях:

1. A.D. Balaev, E.V. Eremin, A.A. Dubrovsky, V.L. Temerov, I.A. Gudim and A.L. Freydmán*. The observation of reversal magnetoelectric effect in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal.// V Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism”: Nanomagnetism. EASTMAG – 2013, September 15-21, 2013, Vladivostok, Russia.
2. Freydmán A.L., Balaev A.D., Eremin E.V., Dubrovsky A.A., Temerov V.L., Gudim I.A. Magnetoelectric effect in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$.// Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 29 June – 3 July 2014, Moscow, Russia.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием классических схем измерения прямого и обратного магнитоэлектрических эффектов. В состав измерительной установки входят промышленные измерительные приборы высокой точности, исследование проводилось на хорошо охарактеризованных монокристаллических образцах.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и изложена на 102 страницах машинописного текста, включая 35 рисунков и 6 таблиц.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Определения

Понятие магнитоэлектрических материалов ввел Пьер Дебай в 1926 году, и в самом широком понимании магнитоэлектрическими материалами являются те, в которых есть некоторая взаимосвязь между магнитной и электрической подсистемами.

Магнитоэлектрический эффект заключается в том, что намагниченность M является функцией электрического поля E , $M=M(E)$, и наоборот, электрическая поляризация является функцией магнитного поля H , $P=P(H)$. Согласно определению, данному в [1], первый эффект называется прямым магнитоэлектрическим эффектом, а второй обратным. Однако, зачастую в литературе эти понятия меняют местами [2, 3]. По этой причине наиболее целесообразно пользоваться обозначениями, использованными в [4]:

ME_H -эффект – возникновение или изменение электрической поляризации P в магнитном поле H ;

ME_E -эффект – возникновение или изменение намагниченности M в электрическом поле E .

Как было показано Ландау и Лифшицем [5], линейный магнитоэлектрический эффект, за который отвечает член в термодинамическом потенциале вида

$$g = \alpha_{ik} E_i H_k,$$

возможен лишь в магнитоупорядоченных средах, обладающих определенным типом симметрии. Магнитоэлектрический отклик ограничен соотношением [6, 7]

$$\alpha_{ik}^2 < x_{ii}^E x_{kk}^M,$$

где x_{ii}^E и x_{kk}^M – диэлектрическая и магнитная восприимчивости соответственно. Последнее условие говорит о том, что больших значений магнитоэлектрического эффекта стоит ожидать в соединениях, обладающих сегнетоэлектрическим и ферромагнитным упорядочением.

Соединения, в которых одновременно сосуществуют и магнитное и (анти-) сегнетоэлектрическое упорядочения называются сегнетомагнетиками [8]. Однако этот термин в настоящее время используется редко, и вместо него говорят о более общем классе - мультиферроиках.

К мультиферроикам относятся соединения, обладающие одновременно хотя бы двумя из перечисленных ниже трех типов упорядочения: (анти-) ферромагнетики, (анти-) сегнетоэлектрики, сегнетоэластики [9].

При этом спонтанная поляризация в мультиферроике может возникнуть как эффект второго или более высокого порядка, сопровождая более сложное изменение кристаллической (или магнитной) структуры вещества. Сегнетоэлектрические фазовые переходы, для которых параметром перехода является не поляризация, а величина, имеющая иной физический смысл и обладающая другими трансформационными свойствами, называются несобственными сегнетоэлектрическими фазовыми переходами [10].

Температура сегнетоэлектрического (или антисегнетоэлектрического) перехода T_c в сегнетомагнетике может быть удалена от температуры магнитного упорядочения T_m , т.е. сегнетоэлектрический и магнитный переходы являются собственными. Совпадение этих температур возможно, если сегнетоэлектрический переход является несобственным и индуцируется магнитным переходом. В этом случае энергия магнитоэлектрического взаимодействия содержит слагаемые, четные по магнитным моментам и нечетные по компонентам вектора электрической поляризации, что может означать возможность возникновения $P \sim M^2$ при температуре ниже магнитного перехода (несобственный сегнетоэлектрический переход) [8]. В случае связанных

магнитных и сегнетоэлектрических переходов взаимодействие между магнитной и сегнетоэлектрической подсистемами может быть очень сильным [11, 12, 13]. В centrosymmetric кристалле электрическая поляризация может индуцироваться магнитными неоднородностями: модулированной магнитной структурой, как в SrVe_2O_4 , магнитными доменными границами [8]. Величина магнитоиндуцированной электрической поляризации обычно мала, но ее магнитное происхождение приводит к сильной зависимости такой поляризации от магнитного состояния. Поэтому не столь большие магнитные поля могут существенно изменить диэлектрические свойства [7].

1.2. Термодинамический потенциал

Плотность запасенной “свободной энтальпии” g данной кристаллической фазы (монокристалла) является удобным способом получения определяемых симметрией макроскопических свойств различных кристаллофизических явлений, что будет использовано в главе 3. Эта функция зависит от температуры T , электрического поля E_i , магнитного поля H_i и тензора механических напряжений T_{ij} :

$$g = g(T, E_i, H_i, T_{ij}). \quad (1.1)$$

Производные от g по T , E_i , H_i и T_{ij} определяют энтропию, поляризацию, намагниченность и механическую деформацию соответственно:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial g}{\partial T} = s \\ -\frac{\partial g}{\partial E} = P_i \\ -\frac{\partial g}{\partial H} = M_i \\ -\frac{\partial g}{\partial T_{ij}} = s_{ij} \end{array} \right. \quad (1.2)$$

Функция g является свободной энтальпией g_0 , из которой вычтены вклады электрического и магнитного поля в вакууме:

$$g = g_0 - \frac{\varepsilon_0}{2} E^2 - \frac{\mu_0}{2} H^2. \quad (1.3)$$

Здесь ε_0 и μ_0 диэлектрическая и магнитная проницаемость вакуума соответственно.

Разложение g в ряд Тейлора определяет векторные и тензорные свойства. Какой-либо член запасенной свободной энтальпии разрешен точечной группой, если он остается инвариантом под действием всех операций симметрии группы.

Физический смысл членов разложения становятся непосредственно ясными из вычислений производных (1.2):

$$P_i = -\frac{\partial g}{\partial E_i} = \dots {}^s P_i + \alpha_{ij} H_j + \alpha_{ijk} H_j E_k + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + d_{ijk} T_{jk} + \dots \quad (1.4)$$

$$M_i = -\frac{\partial g}{\partial H_i} = \dots {}^s M_i + \alpha_{ik} E_k + \frac{1}{2} \alpha_{ijk} E_j E_k + \beta_{ijk} E_j H_k + g_{ijk} T_{jk} + \dots \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} s_{ij} = -\frac{\partial g}{\partial T_{ij}} = \dots s_{ij}^0 + s_{ijkl} T_{kl} + d_{ijk} E_k + g_{ijk} H_k + \pi_{ijkl} E_k H_{lk} + \frac{1}{2} \alpha_{ijkl} E_k E_l + \\ + \frac{1}{2} \beta_{ijkl} H_k H_l \dots \end{aligned} \quad (1.6)$$

Например, выражение (1.4) показывает, что поляризация в более сложных случаях может формироваться спонтанной поляризацией ${}^s P_i$, поляризацией, индуцированной магнитным полем $\alpha_{ij} H_j$, магнитоэлектрической поляризацией

второго порядка $\alpha_{ijk}H_jE_k$ и $\frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k$, и пьезоэлектрической поляризации $d_{ijk}T_{jk}$.

Соответствующие выражения для полной намагниченности M_i и полной деформации s_{ij} даны в (1.5) и (1.6) соответственно.

В таблице 1.1 представлены члены разложения термодинамического потенциала, их физический смысл и названия коэффициентов.

Как было сказано выше, симметрия кристалла определяет возможность существования того или иного члена разложения. Так, 58 шубниковских точечных групп из 122 разрешают линейный магнитоэлектрический эффект. Квадратичный магнитоэлектрический эффект, описываемый членом вида $1/2\alpha_{ijk}H_iE_jE_k$ разрешен в 66 шубниковских группах, также разрешающих пьезомагнитный эффект. Член $1/2\beta_{ijk}E_iH_jH_k$ разрешен в 66 группах, разрешающих пьезоэлектрический эффект. Подробно о форме тензоров и группах, разрешающих тот или иной эффект, можно посмотреть в литературе [9, 14, 15, 16, 17].

Таблица 1.1. Члены разложения термодинамического потенциала и их физический смысл [14].

Член разложения термодинамического потенциала	Описываемое явление	Название коэффициента
$\dots + {}^S P_i E_i$	(Пиро-) или сегнетоэлектричество	Спонтанная поляризация
$+ {}^S M_i H_i$	Ферро- или ферримагнетизм	Спонтанная намагниченность
$+ s_{ij}^0 T_{ij}$	Сегнетоэластичность	Спонтанная деформация
$+ \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ik} E_i E_k$	Индукцированная поляризация	Диэлектрическая проницаемость
$+ \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ik} H_i H_k$	Индукцированная намагниченность	Магнитная проницаемость
$+ s_{ijkl} T_{ij} T_{kl}$	Упругость	Механическая податливость
$+ \alpha_{ik} E_i H_k$	Линейный магнитоэлектрический эффект	Магнитоэлектрическая восприимчивость
$+ d_{ijk} T_{ij} E_k$	Пьезоэлектричество	Пьезоэлектрический коэффициент
$+ g_{ijk} T_{ij} H_k$	Пьезомагнетизм	Пьезомагнитный коэффициент
$+ \frac{1}{6} k_{ijk} E_i E_j E_k$	Электрооптический эффект	Нелинейная электрическая восприимчивость
$+ \frac{1}{6} x_{ijk} H_i H_j H_k$	Магнитооптический эффект	Нелинейная магнитная восприимчивость
$+ \frac{1}{6} s_{ijklmn} T_{ij} T_{kl} T_{mn}$		Упругая постоянная третьего порядка
$+ \frac{1}{2} \alpha_{ijk} H_i E_j E_k$	Магнитоэлектрический эффект второго порядка (I)	Нелинейная магнитоэлектрическая восприимчивость (I)
$+ \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k$	Магнитоэлектрический эффект второго порядка (II)	Нелинейная магнитоэлектрическая восприимчивость (II)
$+ \frac{1}{2} \alpha_{ijkl} T_{ij} E_k E_l$	Квадратичный пьезоэлектрический эффект	Квадратичный пьезоэлектрический коэффициент
$+ \frac{1}{2} \beta_{ijkl} T_{ij} H_k H_l$	Квадратичный пьезомагнитный эффект	Квадратичный пьезомагнитный коэффициент
$+ \frac{1}{2} s'_{ijklm} T_{ij} T_{kl} E_m$		
$+ \frac{1}{2} s''_{ijklm} T_{ij} T_{kl} H_m$		
$+ \pi_{ijkl} T_{ij} E_k H_l$	Пьезомагнитоэлектричество	Пьезомагнитоэлектрический коэффициент

1.3. Методики измерения магнитоэлектрического эффекта

Впервые линейный магнитоэлектрический эффект был экспериментально зафиксирован Астровым в 1960 году на неориентированном монокристалле Cr_2O_3 неправильной формы. В своей работе [18] Астров исследовал намагниченность, индуцированную электрическим полем на установке, схематично изображенной на рисунке 1.1. Образец 1 располагался между электродами, на которые подавалось переменное электрическое напряжение с частотой 10 кГц, с эффективным значением напряженности поля 500 В/см. Со съемных катушек 3 измеряемый сигнал подавался на вход усилителя.

В дальнейшем, на ориентированном образце Cr_2O_3 измерения повторили другие исследователи [19], и также зафиксировали появление намагниченности при приложении внешнего электрического поля.

Вслед за своей работой [19], Фолен и Радо также проводят измерения магнитоэлектрического эффекта в Cr_2O_3 , индуцированного не электрическим, а магнитным полем, который они обозначили как ME_H -эффект [4], который заключается в электрической поляризации образца магнитным полем. При проведении измерений на образец цилиндрической формы были нанесены серебряные обкладки, подключенные к электрометру (Keithley Instruments, Inc., Model 610R). Данная методика измерений применяется и по сей день на современных электрометрах, например Keithley Instruments, Inc., Model 642 [17] и Keithley Instruments, Inc., Model 6517b [20].

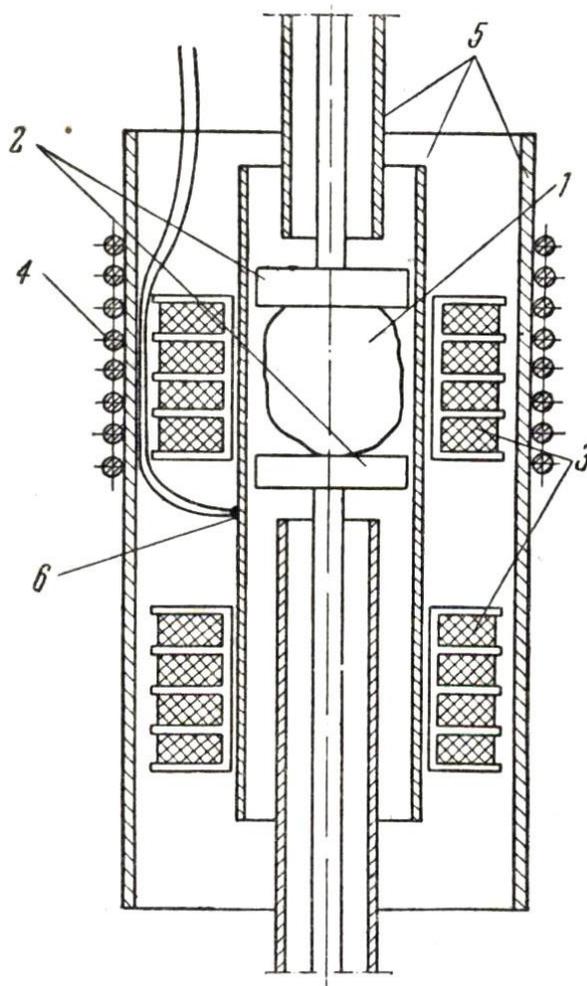


Рис. 1.1. Экспериментальная установка Астрова [18]. 1 – образец, 2 – электроды переменного электрического поля, 3 – съемные катушки, 4 – печь, 5 – электростатическая экранировка, 6 – термопара.

В случае применения квазистатического ME_H -метода измерения существует явление дрефта заряда со временем, особенно в случае сегнетоэлектрических кристаллов. По этой причине магнитное поле H начинают разворачивать не непосредственно после начала эксперимента, а после измерения временной зависимости дрефта заряда. Ввиду того, что дрефт обычно имеет линейную временную зависимость, его вклад можно легко вычесть. Само явление в большей степени связано с поляризацией сегнетоэлектрических кристаллов (даже при постоянной температуре), также его можно связать с временной константой измерительной системы и другими причинами. Время измерения должно быть

существенно больше, чем временная константа. При этом к температурной стабилизации предъявляются особые требования, особенно в случае сегнетоэлектрических кристаллов. В случае больших величин намагниченности необходимо также фиксировать кристаллы для исключения их поворота в магнитном поле.

Вместо того, чтобы измерять заряд, индуцированный на поверхности кристалла, можно также измерять напряжение, индуцированное в измерительной цепи [17]. Заряд может быть вычислен, если известны все емкости измерительной системы (емкость кристалла, токоподводящих кабелей и входов измерительного оборудования) из соотношения $Q=CU$, где Q – заряд, C – емкость системы, U – индуцированное напряжение. Для улучшения точности можно прибегнуть к двум измерениям напряжения, в одном из которых параллельно измерителю напряжения подключен конденсатор известной емкости. В этом случае емкость системы может быть вычислена.

Существует также и динамический ME_H -метод измерения, когда при измерении на фоне постоянного магнитного поля H_0 присутствует и модулирующее переменное поле h

$$H = H_0 + h_0 \sin(\omega t). \quad (1.7)$$

В случае, если принимающий синхронный детектор настроен на частоту переменного поля h , то для принимаемого сигнала будет справедливо [21]

$$U_\omega \sim (\alpha + \beta H_0) h_0 = \alpha^*(H_0) h_0, \quad (1.8)$$

где α и β – тензоры, входящие в выражения (1.4), (1.5) и (1.6).

При измерении на второй гармонике 2ω

$$U_{2\omega} \sim (\beta h_0^2)/4. \quad (1.9)$$

Выражение (1.8) говорит о том, что измеряемое напряжение зависит как от коэффициента линейного ME -эффекта α , так и от билинейного коэффициента β . При этом результирующий сигнал может быть даже равен нулю, в случае если $\alpha = -\beta H_0$. По этой причине динамические ME_H -измерения необходимо проводить при различных значениях H_0 .

Не смотря на то, что впервые магнитоэлектрический эффект был измерен именно ME_E -методом, он не получил большого распространения в основном благодаря сложностям, связанным с калибровкой измерительной системы. Однако его используют при измерениях магнитоэлектрического эффекта в композитных материалах [2, 22, 23, 24, 25]. При этом съемная катушка наматывается непосредственно на исследуемый образец (рис. 1.2).

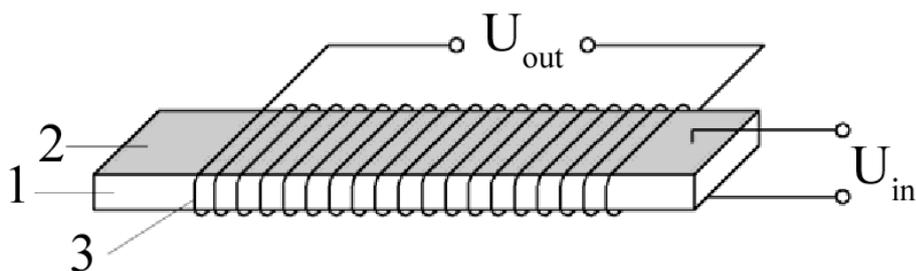


Рис. 1.2. Измерение ME_E -эффекта в композитах. 1 – композит в форме пластинки, 2 – электроды, 3 – съемная катушка.

Сам композитный материал представляет собой структуру из пьезоэлектрика и магнитострикционного материала. На пластинку композита 1 наносят токопроводящие электроды 2, к которым прикладывается переменное электрическое поле. За счет магнитоэлектрического эффекта в съемной катушке 3 индуцируется переменное напряжение, которое и является измеряемой величиной. Вся конструкция находится во внешнем магнитном поле.

Недостаток такого подхода заключается в нетехнологичности измерений, так как на каждый измеряемый образец необходимо наматывать свою съемную катушку, это так же сказывается и на повторяемости результатов.

Необычная методика измерения магнитоэлектрического эффекта была применена в работе [26]. Авторы проводили измерения магнитной проницаемости, как функции частоты и постоянного электрического поля с помощью волновых методов измерения. В качестве образца выступал поликристаллический гексаферрит, выполненный в форме тора. На одну из поверхностей образца был напылен тонкий слой серебра, а другая сторона была закорочена на конец коаксиальной линии, куда прикладывался отрицательный потенциал V^- (рис. 1.3). Положительный потенциал V^+ прикладывался к серебряной обкладке. Измерения проводили при постоянном напряжении вплоть до 2 кВ, получая напряженность электрического поля до 5 кВ/см. Перед измерениями образец намагничивался параллельно и антипараллельно оси тора, а также перпендикулярно оси. Непосредственно во время измерений внешнее магнитное поле отсутствовало. Значение магнитной проницаемости вычислялось стандартными методами, исходя из коэффициентов отражения.

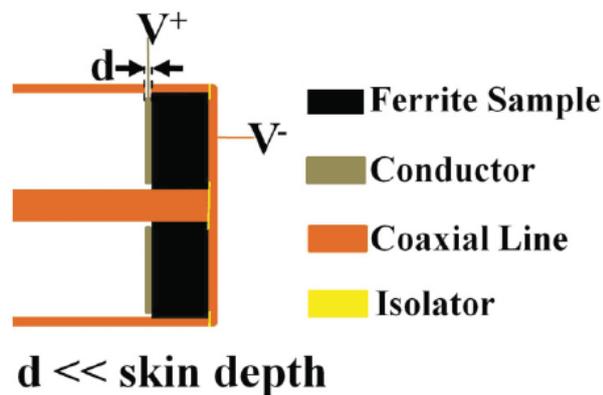


Рис. 1.3. Схема измерения магнитной проницаемости в зависимости от электрического поля в коаксиальной волновой линии.

Стоит отметить, что для использования данной методики необходимым условием является очень маленькая толщина серебряного электрода, так как эта обкладка вызывает отражение электромагнитной волны, и влияние образца на отраженную волну резко снижается. Для исключения отражения волны от первого электрода его толщина должна быть значительно меньше скин-слоя,

который для серебра при частоте 1 ГГц составляет порядка 2 мкм. Таким образом, проведение измерений по этой методике предполагает значительные трудности в приготовлении образца.

1.4. Оксидбораты

Вплоть до начала текущего столетия магнитоэлектрики представляли интерес для сравнительно узкого круга специалистов, однако в последние годы наблюдается всплеск исследовательской активности в этой области. Обнаружение материалов, которые при комнатных температурах и в умеренных магнитных полях проявляют магнитоэлектрические свойства [27], дали возможность говорить о практическом применении таких материалов в спиновой электронике, магнитной памяти, СВЧ и сенсорной технике [28], с чем и связан наблюдающийся повышенный интерес.

Одним из классов магнитоэлектрических материалов, привлекающих внимание исследователей сегодня, является семейство редкоземельных боратов с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, где R – редкоземельный элемент или Y, M – металлы Al, Ga, Fe, Sc, Cr. В высоких температурах кристаллы имеют нецентросимметричную пространственную группу $R32 (D_{3h}^7)$ (структура хангита $CaMn_3(CO_3)_4$). Элементарная ячейка изображена на рисунке 1.4.

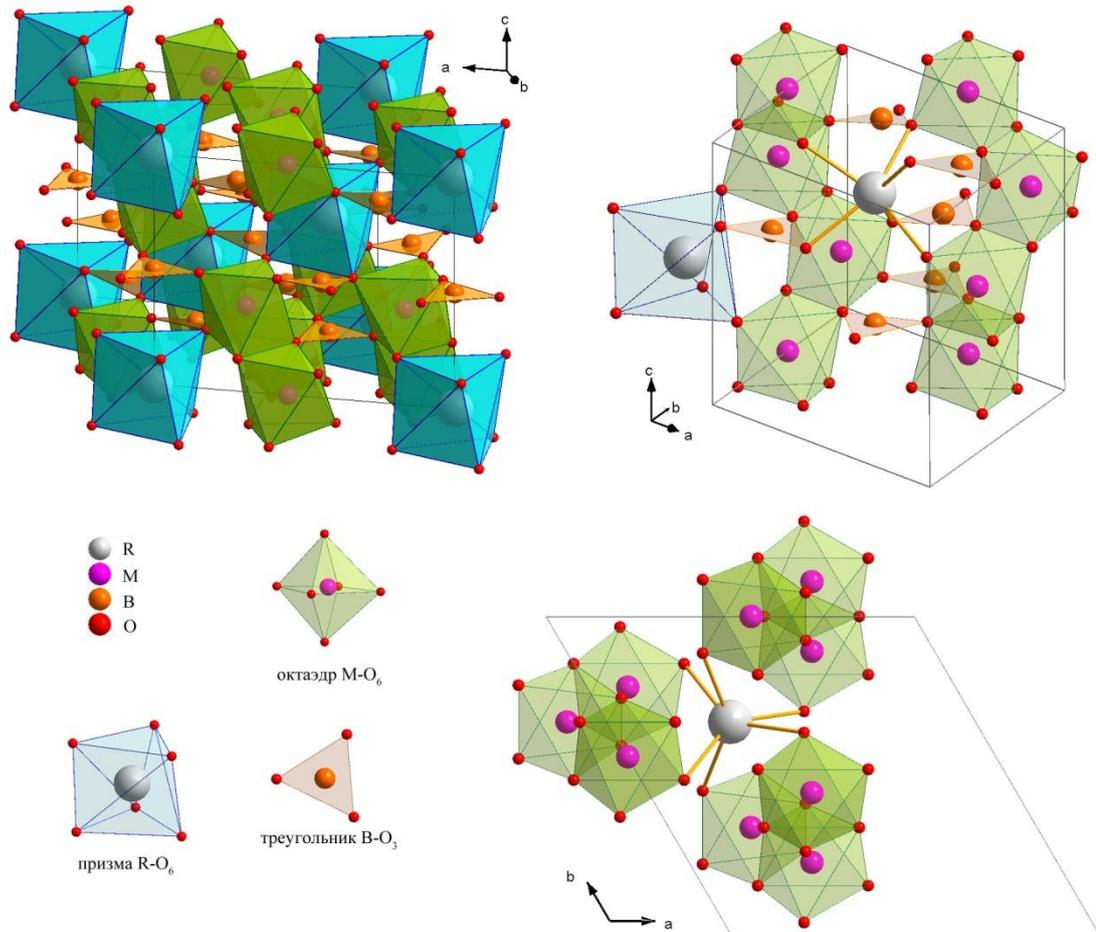


Рис. 1.4. Элементарная ячейка оксиборатов $RM_3(BO_3)_4$ и ее элементы.

Ионы металла M окружены шестью ионами кислорода O , которые формируют слегка искаженный октаэдр. Каждый из октаэдров имеет два общих ребра с соседними по оси c октаэдрами, формируя, таким образом, геликоидальную цепочку вдоль оси c . Редкоземельный элемент R заключен в немного скрученную призму с треугольным основанием, сформированную шестью ионами кислорода, которые также принадлежат трем геликоидальным цепочкам. Кроме того, геликоидальные цепочки связаны друг с другом посредством бор-кислородных треугольников $B-O_3$.

В ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ присутствует две магнитные подсистемы: подсистема ионов железа и редкоземельных ионов. Первая является квазиодномерной и антиферромагнитно упорядочивается при температуре Нееля $T_N=30-40$ К (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Свойства редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$.

Редкоземельный ион	Основной терм	Ионный радиус	T_N , К	Тип упорядочения Fe^{3+} при 4.2 К	T_p , К	T_{sr} , К
La^{3+}	1S_0	1.061	22 [31, 34]	легкая плоскость	нет [34]	нет
Pr^{3+}	3H_4	1.013	30-31 [34]	легкая ось [39]	нет [39]	нет
Nd^{3+}	$^4I_{9/2}$	0.995	32 [32]; 30-31 [34]	легкая плоскость [29]	нет [29]	нет
Sm^{3+}	$^6H_{5/2}$	0.964	32-33 [34]; 34 [43]	легкая плоскость [43]	нет [34]	нет
Eu^{3+}	7F_0	0.950*	32-34 [34]; 37 [40]	легкая ось [40]	88 [33, 34] 58 [41]	нет
Gd^{3+}	$^8S_{7/2}$	0.938	37 [30, 33]; 38 [32]; 36-37 [34]	легкая ось [29]	155 [29]; 174 [34]	9.3 [29]
Tb^{3+}	7F_6	0.923	40 [31, 34, 36]	легкая ось [29] (но есть метамагнитные переходы [36])	201.5 [29]; 241 [34]; 192 [36]	нет
Dy^{3+}	$^6H_{15/2}$	0.908	39 [31, 34]; 38 [37]	легкая ось [38]	340 [34]; 285 [37]	нет
Ho^{3+}	5I_8	0.894	39 [31, 34]; 38.5 [42]	легкая ось [35]	427 [34]	5 [35]
Er^{3+}	$^4I_{15/2}$	0.881		легкая плоскость [39]	>520 [39]	нет
Y^{3+}	$^2D_{3/2}$ атом	0.894	38 [34]	легкая плоскость [29]	445 [29, 34]	нет

Примечание: T_N — температура антиферромагнитного упорядочения подсистемы железа; T_p — температура структурного перехода $R32 \rightarrow R\bar{3}121$, T_{sr} — температура спин-переориентационного перехода.

От типа редкоземельного иона (его ионного радиуса) зависят постоянные решетки, что определяет связь ионного радиуса и некоторых величин. Так, например, на рисунке 1.5 приведена зависимость температуры Нееля T_N от ионного радиуса редкоземельного элемента, где T_N для всех редкоземельных ферроборатов была определена с помощью измерений теплоемкости. Как видно из рисунка, температура антиферромагнитного упорядочения линейно падает по мере увеличения ионного радиуса редкоземельного элемента, что связано с увеличением дистанции между ионами железа и уменьшением их обмена.

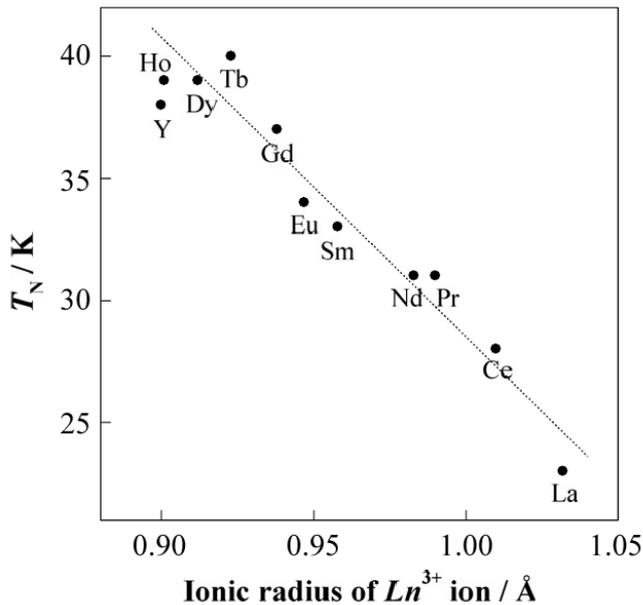
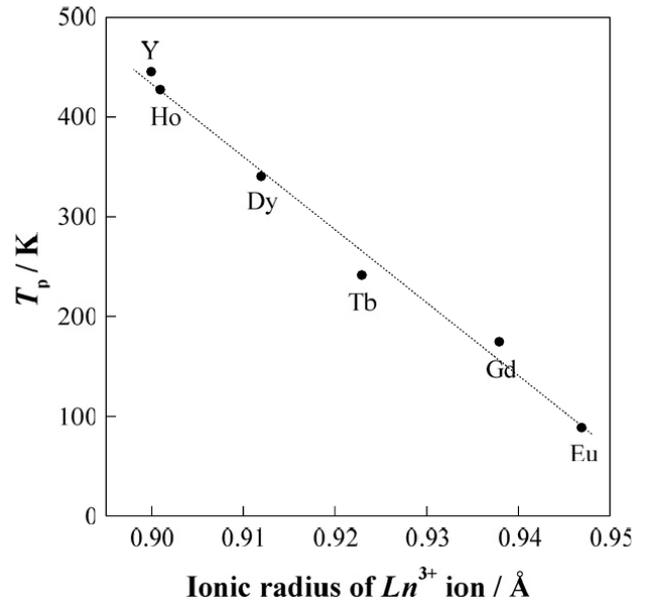


Рис. 1.5. Зависимость температуры Нееля от ионного радиуса редкоземельного элемента [34].



Ри. 1.6. Зависимость температуры фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$ от ионного радиуса редкоземельного элемента [34].

В ферроборатах с редкоземельными элементами, обладающими малыми ионными радиусами, наблюдается также фазовый переход первого рода, который сопровождается понижением симметрии $R32 \rightarrow P3_121$, обе группы симметрии принадлежат к тригональной системе. Это явление наблюдается для всех тяжелых редкоземельных ионов начиная с Eu, а также для Y. Температура этого перехода T_p также линейно зависит от ионного радиуса (рис. 1.6). Начиная с ферробората самария, такие переходы не наблюдаются вплоть до самых низких температур.

Фаза с симметрией $P3_121$ имеет некоторые отличия от $R32$ [44]. Так в фазе $R32$ бор имеет две неэквивалентные позиции, в то время как в низкосимметричной фазе $P3_121$ появляется еще одна неэквивалентная позиция. Также в высокосимметричном состоянии все ионы железа находятся в эквивалентных позициях, а при переходе в фазу с симметрией $P3_121$ появляется еще одна неэквивалентная позиция. Благодаря этому в фазе $P3_121$ появляются две неэквивалентные геликоидальные цепочки железа. Для редкоземельного элемента

в обеих пространственных группах существует лишь одна позиция, но симметрия окружения этой позиции различается в двух фазах.

Несмотря на то, что цепочки железа формируют квазиодномерную структуру, в редкоземельных ферроборатах реализуется трехмерный антиферромагнитный порядок. В ферроборате иттрия, где Y^{3+} – немагнитный ион, ниже температуры Нееля ($T_N=38$ К) магнитные моменты железа упорядочиваются антиферромагнитно вдоль оси третьего порядка c и ферромагнитно в плоскости ab [35], то есть реализуется легкоплоскостная анизотропия (рис. 1.7).

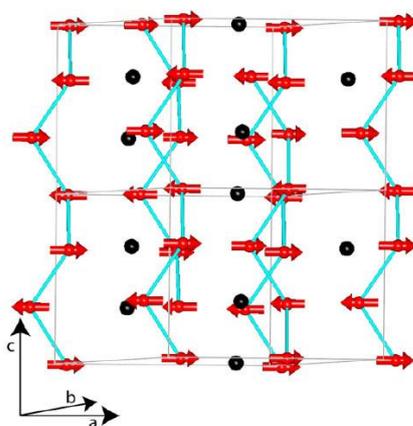


Рис. 1.7. Магнитная структура $YFe_3(BO_3)_4$. Ионы железа и их магнитные моменты обозначены красным цветом, ионы Y^{3+} черным.

Кристаллическая структура ферроборатов такова, что обменное взаимодействие между ионами железа доминирует над обменом в редкоземельной подсистеме. Кратчайшее расстояние между ионами железа внутри цепочки меньше в ~ 1.5 раза кратчайшего расстояния между двумя ионами железа, принадлежащими различным цепочкам. Внутри одной геликоидальной цепочки существует два пути обменного взаимодействия между ионами железа: по пути прямого обмена Fe-Fe и по пути сверхобменного взаимодействия Fe-O-Fe.

Межцепочное взаимодействие происходит через треугольные комплексы BO_3 и, возможно, Fe-O-R-O-Fe. Однако в случае Y^{3+} и Gd^{3+} температуры установления антиферромагнитного порядка совпадают, или очень близки, несмотря на то, что Y^{3+} является немагнитным ионом, а Gd^{3+} , напротив, обладает

магнитным моментом, ионные радиусы при этом также очень близки. Последнее говорит о том, что межцепочный обмен ионов железа через VO_3 комплексы преобладает над обменом через цепочку редкоземельного иона, и последним можно пренебречь.

При замене редкоземельного иона на немагнитный ион трехмерная магнитная структура сохраняется, поэтому межцепочное обменное взаимодействие Fe-O-O-Fe играет важную роль. Как видно из рисунка 1.5 температура установления антиферромагнитного порядка сильно зависит от ионного радиуса, так как его величина определяет межцепочное расстояние, и соответственно путь Fe-O-O-Fe . Легкоплоскостной характер упорядочения подсистемы железа в иттриевом ферроборате говорит о том, что подсистема железа обладает легкоплоскостной анизотропией.

Упорядочение в редкоземельной подсистеме, вероятно, носит индуцированный со стороны подсистемы железа характер, так как обмен между ионами редкой земли осуществляется по пути R-O-B-O-R , с другой стороны существует более прямой путь обмена Fe-O-R . В результате, обменное поле, действующее на R-ионы со стороны подсистемы железа, оказывается доминирующим, и определяет магнитное упорядочение в редкоземельной подсистеме. На это также указывают и близкие значения температуры Нееля среди боратов с разными редкоземельными ионами. Как показали исследования нейтронной дифракции, упорядочение в редкоземельной подсистеме происходит одновременно с упорядочением подсистемы железа.

Тем не менее, тип редкоземельного иона определяет ориентацию магнитных моментов ионов Fe^{3+} . Последние могут быть антиферромагнитно упорядочены либо вдоль тригональной оси c , либо лежать в плоскости ab , как в случае иттриевого ферробората (Табл. 1,2).

Ферробораты проявляют интересные магнитные свойства. Хорошо изученным с магнитной точки зрения является ферроборат гадолиния $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Он имеет несколько фазовых переходов, которые хорошо видно на температурной зависимости теплоемкости (рис. 1.4). [45]

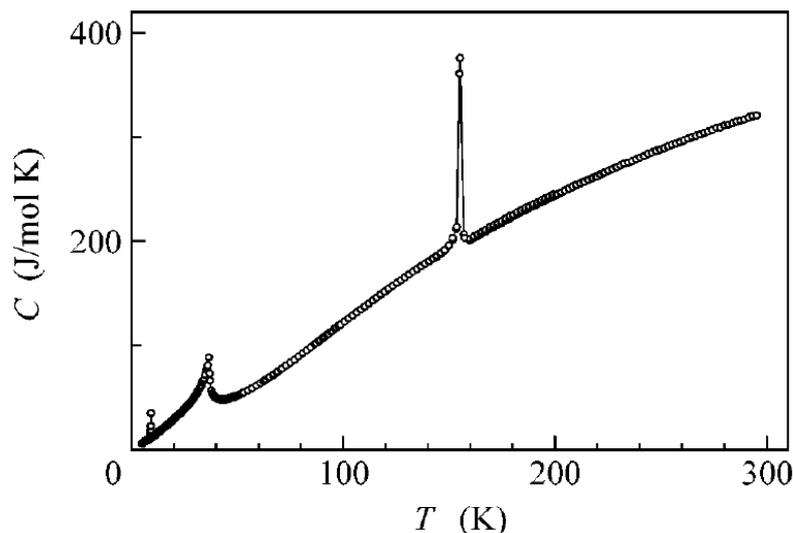


Рис. 1.4. Температурная зависимость теплоемкости $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Как видно из рисунка 1.4 на кривой теплоемкости есть три пика: два из которых являются узкими и наблюдаются при температурах 9 и 156 К, и один широкий пик при температуре 37 К.

Пик, наблюдающийся при температуре 156 К связан с фазовым переходом первого рода, который сопровождается понижением симметрии $R32 \rightarrow P3_121$. В низкосимметричной фазе существуют две неэквивалентные позиции ионов железа и одна из цепочек железа смещена вдоль направления c относительно двух других в элементарной ячейке [44].

Следующий за ним пик при 37 К связан с фазовым переходом второго рода, обусловленным антиферромагнитным упорядочением в подсистеме железа, которая представляет из себя двухподрешеточный антиферромагнетик с анизотропией типа легкая плоскость.

При 9 К происходит спин-переориентационный переход первого рода. Выше этой температуры магнитные моменты ионов Fe^{3+} ориентируются перпендикулярно c -оси, в то время как при более низких температурах происходит упорядочения магнитных моментов подсистемы железа вдоль тригональной c -оси [46]. Как было отмечено выше, основным состоянием подсистемы железа является антиферромагнитное с анизотропией типа легкая

плоскость, о чем говорят результаты нейтронной дифракции с немагнитным ионом в подсистеме R [35].

В $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ обе магнитные подсистемы составлены S-ионами (орбитальный момент равен нулю) и имеют малую анизотропию. При этом анизотропный вклад подсистемы железа имеет обратный знак по отношению к вкладу редкоземельной подсистемы. По мере понижения температуры вклад подсистемы ионов Gd^{3+} увеличивается по абсолютной величине, что приводит при температуре 9К к смене знака энергии анизотропии и спонтанной переориентации от легкоплоскостного к легкоосному состоянию. [46].

На рисунке 1.5 приведены полевые зависимости намагниченности кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [47], измеренные при различных ориентациях магнитного поля относительно оси третьего порядка c и при различных температурах. Как видно из рисунка, в случае, если магнитное поле приложено перпендикулярно оси c , намагниченность монотонно возрастает с ростом магнитного поля и эта зависимость близка к линейной (вплоть до полей 60кЭ [47]).

Однако если поле приложено вдоль оси c , при некотором значении поля намагниченность испытывает скачок и возрастает до значений намагниченности, характерных для ориентации оси c перпендикулярно полю. Напряженность магнитного поля, при которой наблюдается такое поведение, линейно убывает по мере увеличения температуры и сводится к нулю при приближении к 9К. Эти скачки намагниченности представляют собой спин-переориентационный переход из легкоосного в легкоплоскостное состояние, индуцированный магнитным полем и обусловленный переходом от параллельной восприимчивости χ_{\parallel} к значительно превышающей ее перпендикулярной восприимчивости χ_{\perp} подсистемы железа.

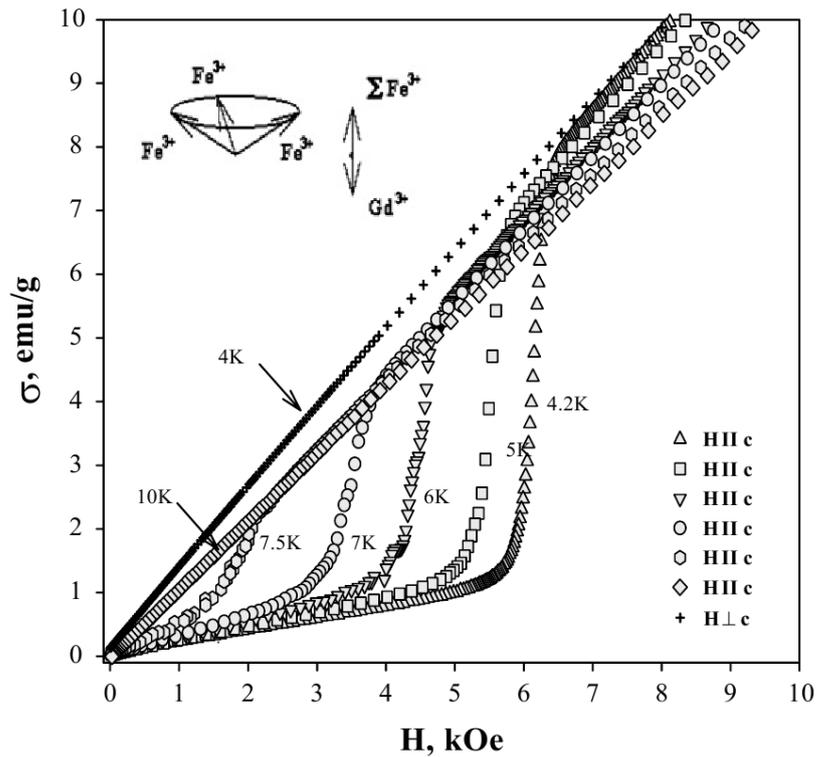


Рис. 1.5. Намагниченность кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ как функция магнитного поля H [47], при различных температурах и ориентациях образца.

Помимо $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в ферроборате $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ также наблюдается спонтанный спин-переориентационный переход [35], который происходит при температуре 5 К, что также связано с конкуренцией между анизотропией редкоземельной и железной подсистем. В других ферроборатах таких переходов не было обнаружено, но обнаружен метамагнитный спин-флоп переход, индуцированный магнитным полем в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [36].

1.5. Мультиферроик $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

В отличие от ферробората гадолиния в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ анизотропный вклад редкоземельной подсистемы усиливает стабильность легоплоскостного состояния ионов Fe^{3+} , что приводит к легкоплоскостному характеру упорядочения во всей области температур ниже T_N . Об этом свидетельствуют данные измерений магнитной восприимчивости [48], изображенные на рисунке 1.6.

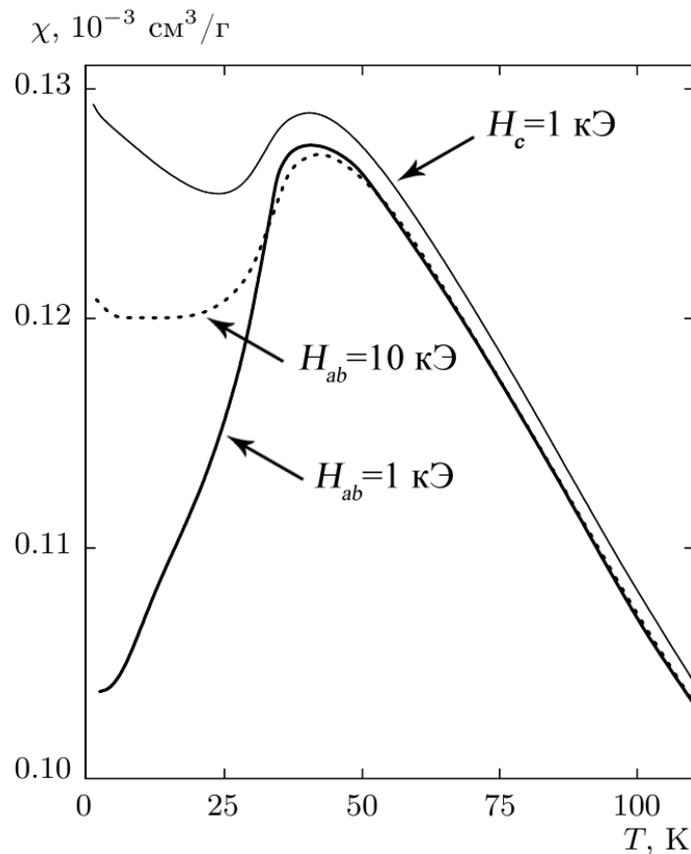


Рис. 1.6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при приложении магнитного поля в плоскости ab и вдоль тригональной оси c [48].

В парамагнитной области температур магнитная восприимчивость является практически изотропной и подчиняется закону Кюри-Вейсса вплоть до

достижения температуры Нееля. В низкотемпературной области магнитная восприимчивость становится анизотропной: в слабых полях при приложении поля вдоль оси c (H_c) она практически не изменяется, в то время как при H_{ab} она резко уменьшается с понижением температуры. Такое поведение магнитной восприимчивости указывает на то, что спины ионов железа Fe^{3+} упорядочиваются в базисной плоскости, а конечная восприимчивость в этой плоскости обусловлена тем, что имеется распределение легких осей, определяемое либо естественной гексагональной анизотропией, либо наведенной магнитоупругой анизотропией. При приложении поля в базисной плоскости $H_{ab}=10$ кЭ происходит поворот спинов ионов железа перпендикулярно полю, что приводит к появлению постоянной величины поперечной восприимчивости $\chi_{ab}=0.12 \cdot 10^{-3}$ см³/г.

Следует отметить, что магнитные свойства этого соединения определяются вкладами как редкоземельной подсистемы, так и подсистемы железа, однако вклад подсистемы ионов Sm^{3+} мал ввиду anomalно малого значения g -фактора ($g_{Sm}=2/7$) основного мультиплета $^6H_{5/2}$. Теоретически магнитные свойства самариевого ферробората описаны в [49].

На рисунке 1.7 представлены зависимости спонтанной электрической поляризации как функции температуры, полученные в работе [50], измеренные с разной предысторией. При охлаждении образца в нулевом магнитном поле в магнитоупорядоченном состоянии возникает спонтанная поляризация, которая возрастает по мере понижения температуры, достигая значения 35 мкКл/м² (кривая 1 на рис. 1.7). Если затем измерить полевую зависимость поляризации (рис. 1.8.) прикладывая поле вдоль оси a , тогда ее значение резко возрастает и достигает значения 400 мкКл/м² в поле порядка 15 кЭ. На обратном ходу магнитного поля возникает небольшой гистерезис, благодаря которому после цикла намагничивания величина поляризации в нулевом магнитном поле увеличивается вдвое. Если далее из этого состояния измерить температурную зависимость поляризации (кривая 2 на рис. 1.7), то по мере увеличения температуры кривая приближается к своему изначальному ходу, полученному без предварительного цикла намагничивания и с температуры 15 К полностью

повторяет его. Измерения поперечного ME_H -эффекта $P_a(H_b)$ показали, что при такой ориентации магнитного поля эффект меняет свой знак и также достигает значений порядка ~ 400 мкКл/м² в поле 15 кЭ. После цикла намагничивания вдоль b -оси остаточная поляризация остается в отрицательной области, но по мере увеличения температуры снова возвращается к положительным значениям (кривая 3 на рис. 1.7)

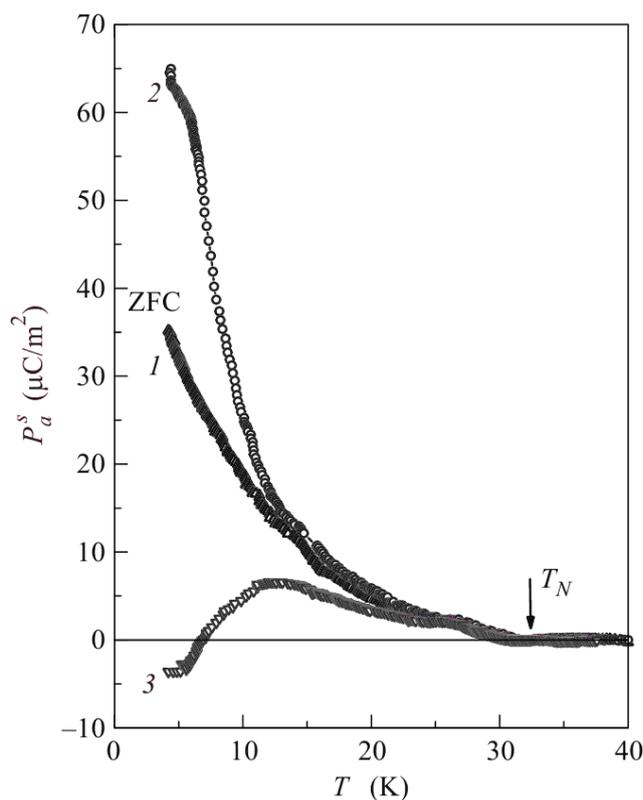


Рис. 1.7. Температурные зависимости спонтанной электрической поляризации вдоль a -оси кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $H=0$, полученные в различных условиях: кривая 1 соответствует охлаждению в нулевом магнитном поле, 2 и 3 – после предварительного приложения магнитного поля 13 кЭ, соответственно, вдоль осей a и b . [50]

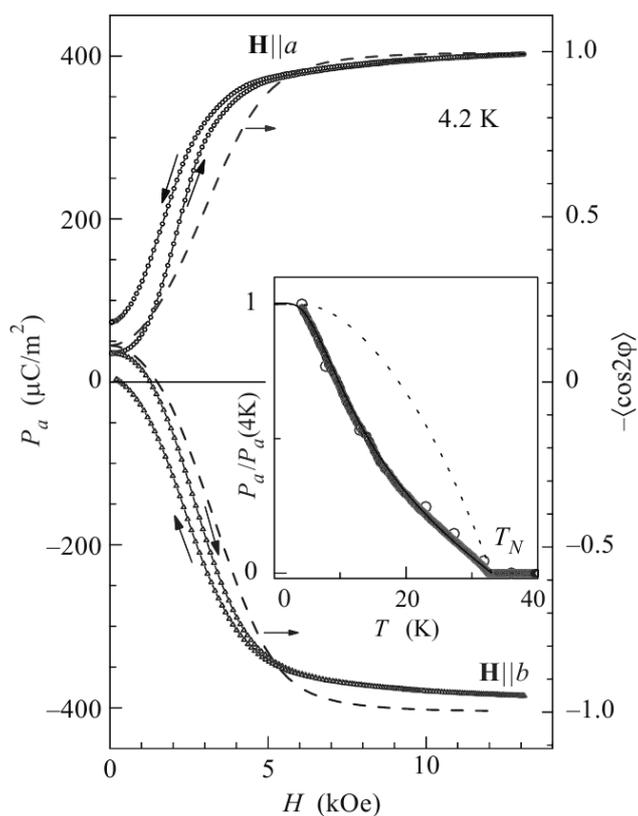


Рис. 1.8. Зависимость электрической поляризации вдоль оси a кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от магнитного поля H_a и H_b . На вставке показана температурная зависимость поляризации в насыщенном состоянии. [50]

В работе [48] были проведены измерения продольной магнитострикции этого соединения в поле H_a , которые показали строгую корреляцию с магнитоэлектрической поляризацией (рис. 1.9), что характерно для всего семейства ферроборатов.

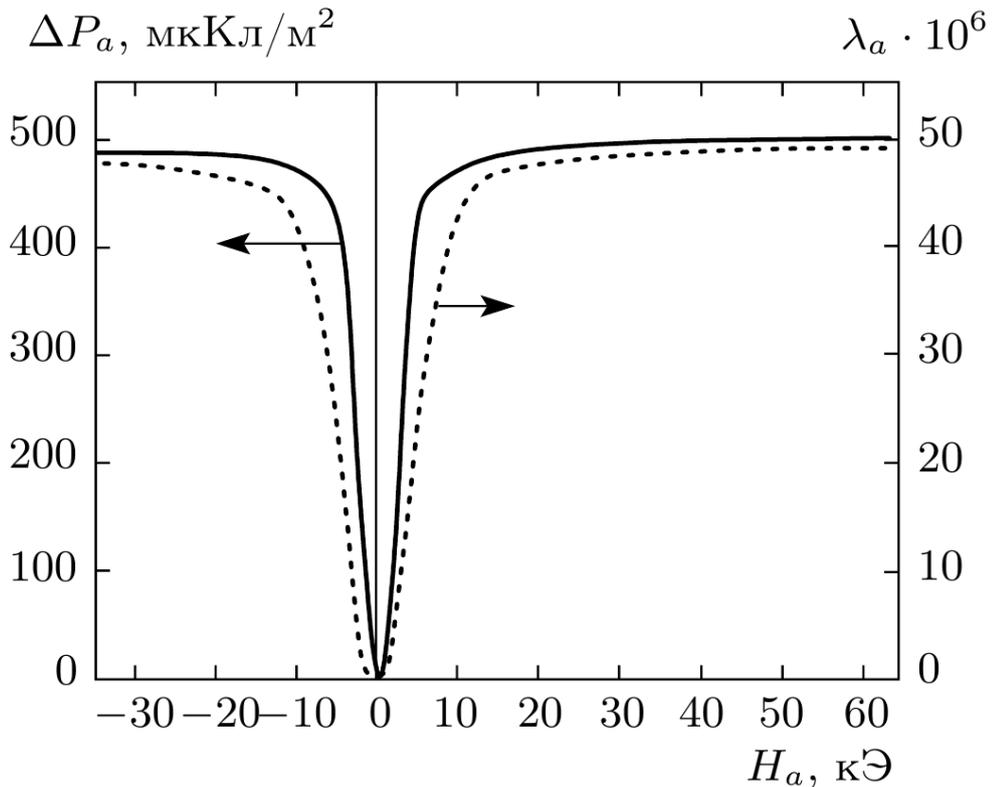


Рис. 1.9. Зависимость продольной поляризации $P_a(H_a)$ и магнитострикции $\lambda_a(H_a)$ монокристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от магнитного поля при температуре 4.2 К.

Основываясь на результатах, полученных в работе [32], которая посвящена исследованию неодимового ферробората, авторы работы [48] предполагают, что при достижении магнитного поля порядка 300 кЭ поляризация $P_a(H_a)$ должна поменять свой знак.

Как известно соединения редкоземельных элементов с $L \neq 0$ проявляют значительные величины магнитострикции, и можно предполагать, что результирующая магнитострикция, изображенная на рис. 1.9 в основном обусловлена искажениями, вызванными редкоземельной подрешеткой. С другой стороны зеемановская энергия

$$E = -g_{Sm}J\mu_B H$$

мала ввиду аномально малого значения g -фактора иона Sm^{3+} . Однако, редкоземельная подрешетка испытывает также взаимодействие с подрешеткой железа, которая оказывает подмагничивающее действие на ионы Sm^{3+} . Гамильтониан изотропного обменного взаимодействия R-Fe

$$\hat{H}_{\text{R-Fe}} = I\mathbf{S}_{\text{R}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Fe}}$$

не зависит от величины g -фактора и определяется только спинами ионов редкоземельной и железной подрешеток, а также их взаимной ориентацией. Это приводит к взаимосвязи между направлениями магнитного момента редкоземельного иона и спинами ионов железа. Таким образом, железная подрешетка, будучи более восприимчивой к магнитному полю, является посредником между внешним магнитным полем и магнитным состоянием самариевой подрешетки. Как было сказано выше, в поле 10 кЭ спины ионов железа разворачиваются перпендикулярно полю, приложенному в ab -плоскости, что также приводит к повороту магнитных моментов ионов Sm^{3+} и, как следствие, магнитострикции. По аналогии с ферроборатом неодима [32], в критическом поле H_{crit} , при котором зеемановская энергия и энергия обменного взаимодействия будут равны между собой, можно ожидать смену знака поляризации и магнитострикции, так как в полях, меньших H_{crit} , магнитный момент ионов Sm^{3+} перпендикулярен внешнему магнитному полю и удерживается подмагничивающим полем подрешетки железа (~300 кЭ по оценкам [48]). Влияние больших полей $H > H_{\text{crit}}$ приведет к повороту магнитного момента иона Sm^{3+} и, соответственно, к смене знака магнитострикции.

Факт, что спонтанная поляризация мала по сравнению с поляризацией, вызванной магнитным полем, обусловлен симметрией кристалла и наличием трех равноправных направлений в базисной плоскости. Таким образом, при

прохождении точки Нееля в сторону низких температур возможно образование трех типов антиферромагнитных доменов, в которых вектора антиферромагнетизма лежат под углами 120° по отношению друг к другу, что, как следует из анализа симметрии, приводит к взаимной компенсации поляризации, вызванной разными доменами.

В работе [50] также были проведены измерения диэлектрической проницаемости, которые показали, что $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ проявляет гигантский магнитодиэлектрический эффект. На рисунке 1.10 приведены данные измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости вдоль оси a кристалла при различных внешних полях. Как видно из графиков, при отсутствии внешнего магнитного поля по мере понижения температуры начиная с T_N диэлектрическая проницаемость ϵ_a значительно возрастает и достигает трехкратного увеличения своего значения в 4 К, относительно своей величины при T_N . Однако, приложение внешнего магнитного поля подавляет рост ϵ_a и в поле 15 кЭ эффект полностью пропадает. Интересно также заметить, что эффект не проявляет себя на высоких частотах, данные полученные на частоте 400 ГГц представлены кружками на рисунке 1.10.

В работе [50] было показано, что возрастание ϵ в плоскости ab при понижении температуры ниже T_N обусловлено вкладом в диэлектрическую проницаемость вращательной составляющей, связанной с поворотом спонтанной поляризации, которая достаточно легко поворачивается в электрическом поле ввиду малой анизотропии в плоскости ab . Приложение магнитного поля в этой плоскости оказывает подавляющее влияние на диэлектрическую проницаемость, так как замораживает спины перпендикулярно полю и препятствует их повороту, а следовательно и повороту электрической поляризации.

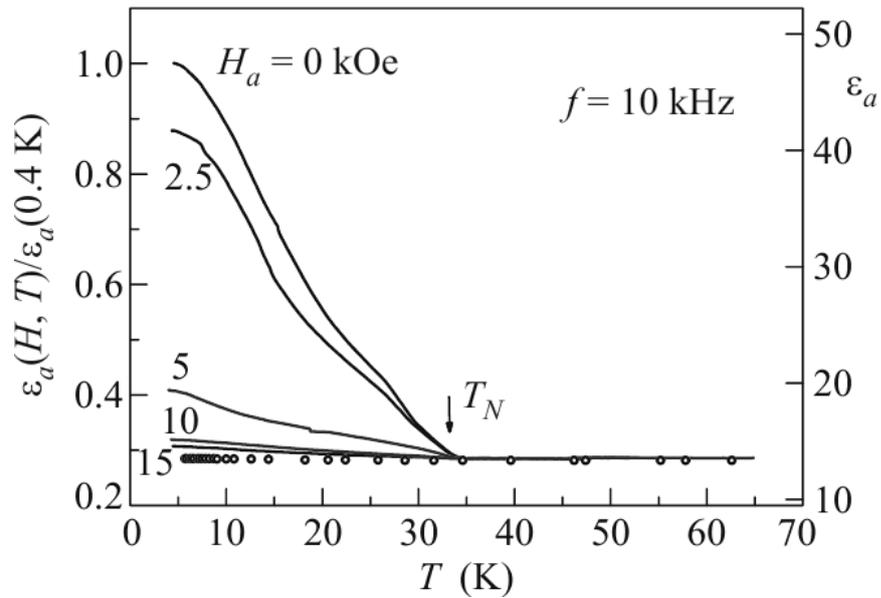


Рис. 1.10. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ε_a вдоль оси a кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (на частоте 10 кГц) при различных значениях магнитного поля H_a (сплошные линии). Кружки соответствуют субмиллиметровым квазиоптическим данным на частоте 400 ГГц при $H=0$. Левая шкала соответствует нормированной радиочастотной проницаемости, а правая абсолютным значениям радиочастотной и субмиллиметровой ε_a .

Проведение измерений нейтронной дифракции на образцах, содержащих ионы Sm^{3+} затруднительно ввиду сильного поглощения нейтронов, кроме того, ион бора ^{10}B должен быть также замещен на ^{11}B также ввиду сильного поглощения нейтронов. Однако и такая работа была проведена [43], где авторы использовали специальный контейнер с двойными стенками и использовали смесь порошков $\text{SmFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ и Al в пропорции 1/10 для снижения поглощения нейтронов. Результаты эксперимента показали наиболее вероятную магнитную структуры, которая приведена в работе и изображена на рисунке 1.11.

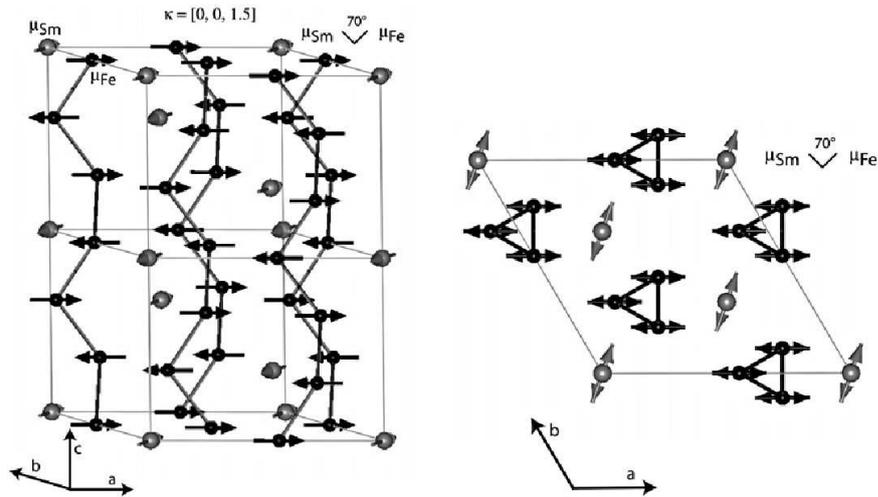


Рис. 1.11. Предполагаемая магнитная структура соединения $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ниже T_N . Магнитные моменты ионов Sm^{3+} обозначены серым цветом, черным – моменты ионов железа.

Однако, как указано в работе [51], приведенная магнитная структура неверна, так как значение магнитного момента иона Sm^{3+} , полученное для этой структуры составляет $0.8 \mu_B$, что превышает максимально возможное значение $(5/7)\mu_B$ для основного состояния ${}^6\text{H}_{5/2}$. Более правдоподобная магнитная структура, также указанная в работе [43], заключается в том, что магнитные моменты ионов Sm^{3+} и железа ориентированы параллельно друг другу и ферромагнитно упорядочены в рамках одной плоскости ab , но антиферромагнитно вдоль направления c . Вопрос же об ориентации магнитных моментов в плоскости кристалла ab остается открытым.

1.6. Алюмоборат гольмия $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Структура алюмоборатов подобна ферроборатам, но в отличие от последних, где есть две магнитные подсистемы, в алюмоборатах присутствует лишь редкоземельная магнитная подсистема. За счет дальних расстояний между редкоземельными ионами (рис. 1.4) обменное взаимодействие между ними слабо

и не способно привести к магнитному упорядочению в достигнутых на данный момент температурах и соединение проявляет парамагнитные свойства.

Вышесказанное не позволяет причислить данное соединение к классу мультиферроиков. Это еще больше подчеркивает важность того факта, что именно в алюмоборате, который не является мультиферроиком, найдена поляризация, имеющая рекордное для боратов значение в поле 70 кЭ при температуре 3 К. В работе [52] были проведены измерения магнитоэлектрической поляризации и магнитоэлектрической магнитострикции, результаты которых представлены на рисунке 1.12.

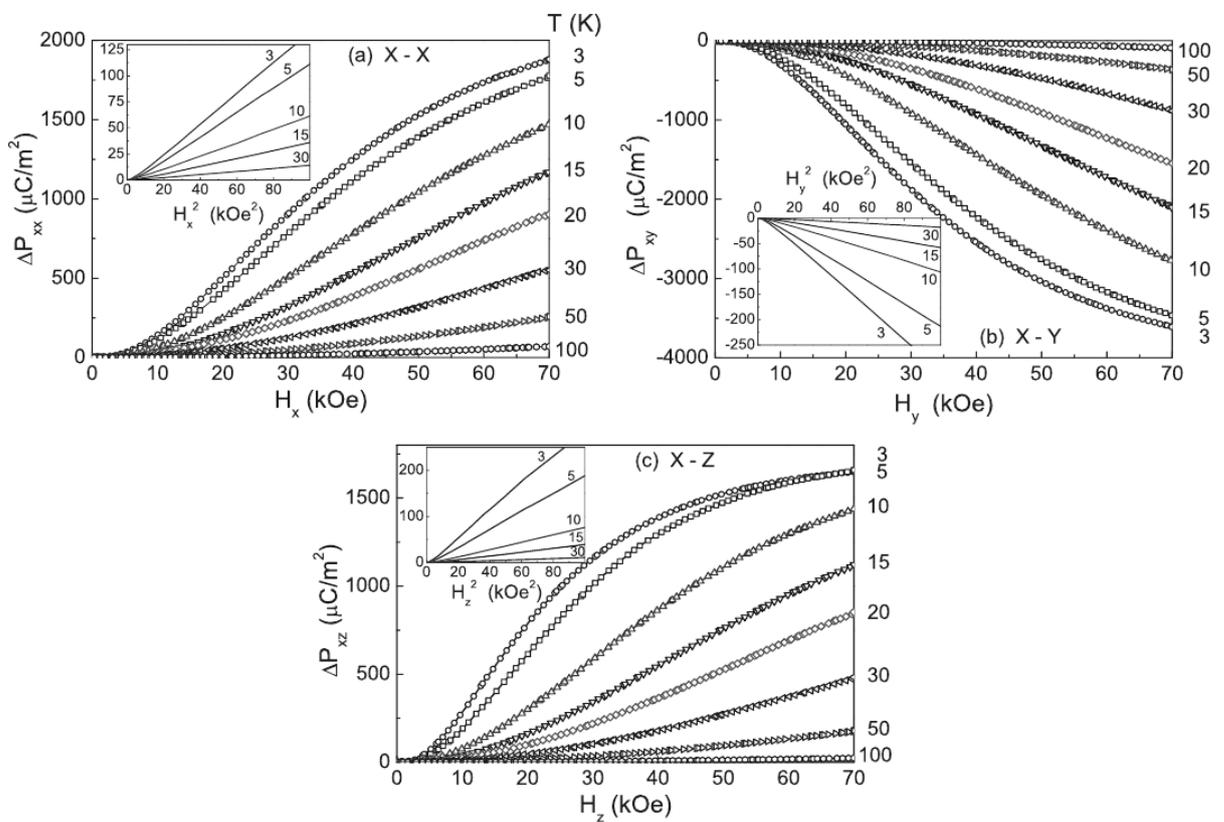


Рис. 1.12. Магнитоэлектрическая поляризация в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при продольной (а) и поперечной (b и c) ориентации магнитного поля. Значения, указанные справа от кривых соответствуют температурам, при которых проведены измерения.

Как видно из графиков, максимальное значение поляризации обнаружено при поперечной конфигурации измерений $P_x(H_y)$, где x соответствует

кристаллографической оси a , y лежит в плоскости ab и перпендикулярно направлению a , z соответствует c -оси.

Также обращает на себя внимание явная корреляция между магнитострикцией (рис. 1.13) и магнитоэлектрическим эффектом, характерная для всего семейства боратов, при ориентации поля вдоль x и y направлений. Однако, поведение поперечной магнитострикции λ_x при приложении поля вдоль направления z резко отличается. По мере увеличения поля магнитострикция достигает своего максимума в поле $H_z=25$ кЭ при $T=3$ К, после чего ее значение падает и в поле ~ 50 кЭ магнитострикция меняет свой знак и уходит в отрицательную область, не насыщаясь в поле 70 кЭ.

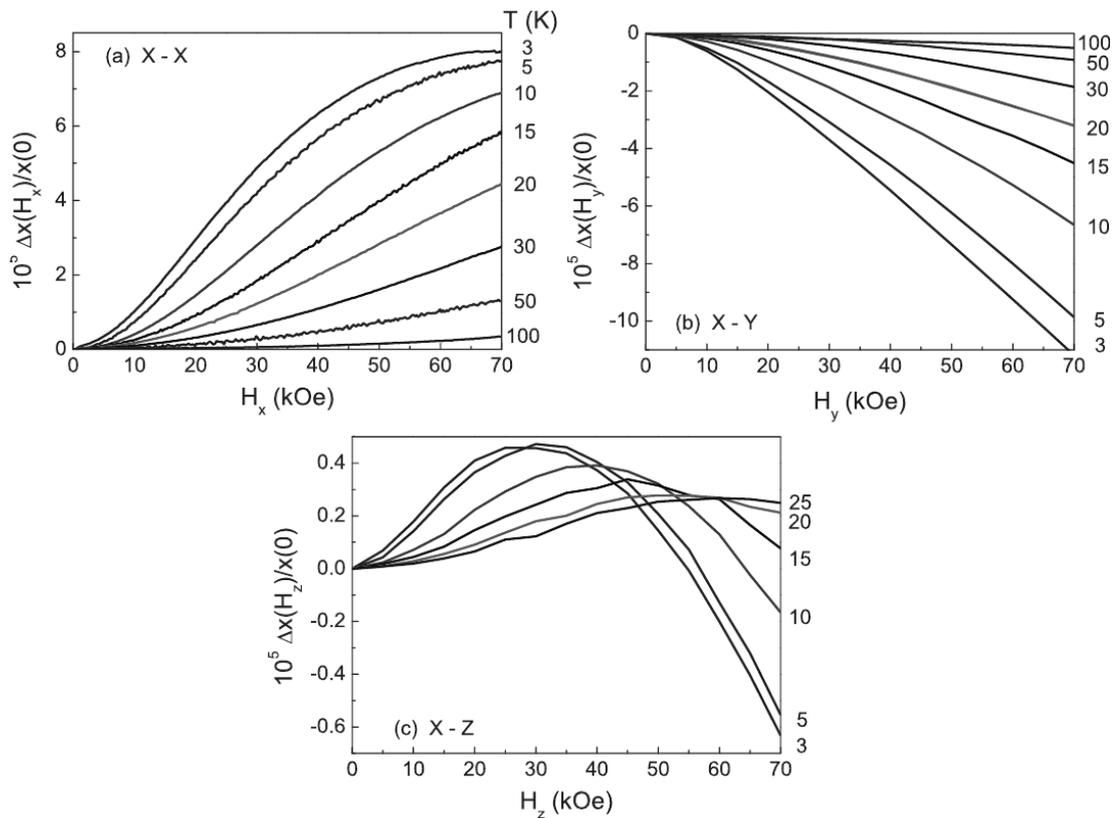


Рис. 1.13. Магнитострикция вдоль a -оси при продольной (а) и поперечной (b и c) ориентации магнитного поля. Значения, приведенные справа от кривых, соответствуют температурам, при которых были проведены измерения.

На данный момент нет теории, которая бы описывала магнитоэлектрический эффект в алюмоборате гольмия. Однако теоретическое

описание магнитных свойств есть в работе [53], основанной на рассмотрении кристаллического поля и приближении молекулярного поля.

Тот факт, что магнитоэлектрический эффект в алюмоборате гольмия превосходит по величине эффект в ферроборатах говорит о том, что редкоземельная подсистема играет доминирующую роль в формировании магнитоэлектрических свойств.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ME_E -ЭФФЕКТА

Основная доля методик исследования магнитоэлектрического поведения мультиферроиков в публикуемых работах основана на магнитоэлектрическом ME_H -эффекте [54], то есть на эффекте изменения поляризации ΔP при изменении внешнего магнитного поля H и/или температуры T , $\Delta P(T, H)$ [55, 56, 06]. Популярность данного подхода обусловлена тем, что подобные измерения реализуются достаточно просто на выпускаемых промышленностью приборах, таких как, например, Keithley 6517В. Суть метода заключается в измерении заряда q , индуцируемого на поверхности образца за счет ME_H -эффекта. В том случае если образец имеет форму плоского конденсатора, поляризованность образца определяется выражением $P=q/S$, где q – заряд, индуцируемый на обкладках образца, S – площадь поверхности обкладок. Ввиду того, что в большинстве случаев абсолютная величина поляризованности образца неизвестна, результаты измерений приводят в виде ее изменения ΔP , которое вызвано магнитоэлектрическим эффектом.

Принципиальная схема измерений ME_H -эффекта изображена на рисунке 2.1. На образец 1 наносятся токопроводящие обкладки 2. Образец вносится в соленоид 3, создающий магнитное поле. К обкладкам образца подключается электромметр 4, который фиксирует заряд, стекающий с обкладок образца. Таким образом, с помощью данной схемы можно измерять зависимости $\Delta P(H)$, а также температурные зависимости, если экспериментальная установка включает оборудование для температурного контроля.

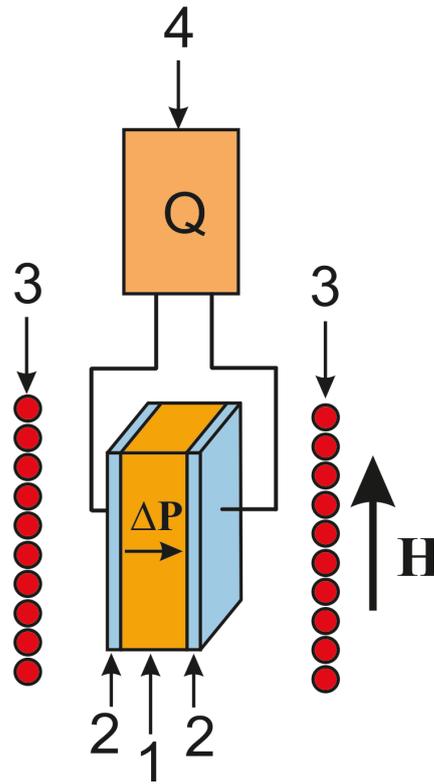


Рис. 2.1. Принципиальная схема измерений ME_H -эффекта.

Однако, с точки зрения приложений, использование ME_H -эффекта во многих случаях затруднительно, так как предполагает наличие магнитной системы для управления поляризацией, что влечет за собой определенные конструктивные сложности.

По этой причине больший интерес представляет ME_E -эффект, который заключается в изменении намагниченности ΔM при приложении внешнего электрического поля E . На практике приложение электрического поля реализуется гораздо проще, чем магнитного. Не смотря на это, подход к ME_E -измерениям освещен в литературе недостаточно.

2.1. Метод измерения ME_E -эффекта

В работе Д.Н. Астрова [18] была предложена методика измерения ME_E -эффекта. В статье [57] была описана реализация метода Астрова на базе SQUID магнитометра. В данной работе показано, что подобные измерения можно также реализовать на базе вибрационного магнитометра. Этот подход имеет преимущество в том, что используя возможности магнитометра, возможно измерение в двух режимах. Магнитометр позволяет измерять общую намагниченность образца, которая обусловлена двумя составляющими $M(H,E)=M(H)+M(E)$. Первый член соответствует намагниченности образца вызванной приложением магнитного поля H , второй член соответствует ME_E -эффекту, сравнивая намагниченность без приложения и с приложением электрического поля E можно выделить составляющую магнитоэлектрического эффекта $M(E)=M(H,E)-M(H,0)$. Так же возможно проведение измерений по методу Астрова.

Как известно, при измерении магнитного момента в вибрационном магнитометре с соленоидом, образец колеблется в центре сбалансированной системы аксиальных съемных катушек. При помещении образца из центра вибрации в центр одной из съемных катушек возможно измерение ЭДС, наводимой изменением магнитного момента ΔM образца, возникающего за счет магнитоэлектрического эффекта в отсутствие вибрации. Таким образом, фактически реализуются измерения по методу [18]. Установка для измерения ME_E -эффекта сделана на базе созданного в 1985г. вибрационного магнитометра, описанного в [58].

Принципиальная схема измерений изображена на рисунке 2.2. Образец 1 с нанесенными на него обкладками 2 помещается в съемную катушку 3, которая также выполняет функцию одной из съемных катушек магнитометра. На обкладки образца подается переменное напряжение с генератора 4. Вследствие

магнитоэлектрического эффекта магнитный момент образца изменяется по периодическому закону, и в съемной катушке 3 индуцируется переменное напряжение, которое фиксируется синхронным детектором 5. Как видно из рисунка, с помощью данной схемы возможно зафиксировать изменение магнитного момента лишь вдоль оси катушки 3.

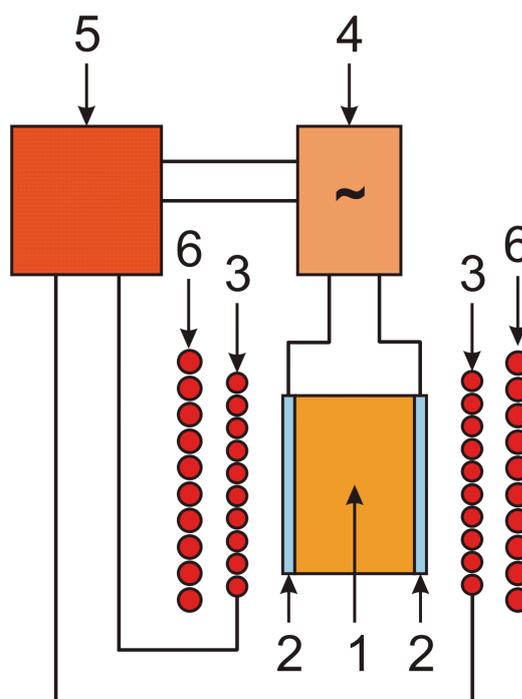


Рис. 2.2. Принципиальная схема измерений ME_E -эффекта.

Внешнее поле H создается сверхпроводящим соленоидом 6. Ввиду того, что магнитное поле H постоянно, оно не вносит вклада в ЭДС, индуцированную в съемной катушке 3.

В том случае, если магнитная и электрическая подсистемы кристалла связаны через упругое взаимодействие (пьезоэлектричество, пьезомагнетизм, магнитострикция, электрострикция), имеет смысл детектировать сигнал на нескольких гармониках. Частота, с которой происходит деформация кристалла за счет пьезоэлектрического эффекта, совпадает с частотой переменного напряжения (первая гармоника). Однако электрострикция – квадратичная функция напряженности электрического поля E и поэтому частота деформации в два раза выше частоты подаваемого напряжения (вторая гармоника).

Деформация влияет на намагниченность образца посредством магнитоупругого эффекта. Таким образом, данный метод измерений обладает преимуществом по сравнению с измерениями ME_H -эффекта в том, что измеряя сигнал на первой и второй гармонике по отдельности, можно определить каждый из вкладов - вклад от пьезоэлектрического эффекта (первая гармоника) и электрострикции (вторая гармоника), в то время как ME_H -измерения неспособны зафиксировать вклад от электрострикции, так как вынужденная деформация не приводит к изменению поляризации образца за счет электрострикции.

Как было отмечено в [59], недостатком метода, описанного в работе [18], является необходимость калибровки всей измерительной схемы. Синхронный детектор 5 измеряет напряжение U , индуцированное в съемной катушке 3 за счет изменения магнитного момента ΔM образца, а не само значение ΔM . Для того, чтобы сопоставить значение U и ΔM была сделана калибровка установки.

2.2. Особенности конструкции и режимы работы измерительной установки

Для магнитометра [58] была разработана и собрана специальная вставка, показанная на рисунке 2.3, которая может быть использована для измерения намагниченности (компенсационным методом), а также ME_E - и ME_H -эффектов.

При проведении измерений магнитного момента в вибрационном режиме образец 1 (без токопроводящих обкладок), помещается в капсулу 2. Образец располагается строго в центре компенсирующей катушки 3 и, одновременно с этим, строго между съемными катушками 4. Образец вместе с компенсирующей катушкой приводится в колебательное движение вибратором электромагнитного типа. Сигнал со съемных катушек через усилитель поступает на вход компенсатора. Последний регулирует силу тока в компенсирующей катушке таким образом, чтобы полностью скомпенсировать магнитный момент образца. Магнитный момент определяется из значений силы тока, протекающего в

компенсирующей катушке. Для сопоставления величин магнитного момента и силы тока в компенсирующей катушке была проведена калибровка на известном образце $Y_3Fe_5O_{12}$.

При проведении измерений ME_E -эффекта на образец наносятся токопроводящие обкладки 5. К обкладкам приклеиваются также и токоподводящие провода 6, которые в свою очередь припаиваются к специальному разъемному соединению. Образец располагается строго в центре верхней съемной катушки, а не между съемными катушками, как в случае измерения магнитного момента. Цепь компенсирующей катушки 3 при этом разрывается. В процессе измерений ME_E -эффекта к обкладкам образца прикладывается переменное напряжение с генератора синусоидального сигнала. За счет магнитоэлектрического эффекта магнитный момент образца изменяется в соответствии с приложенным напряжением. При этом в съемной катушке индуцируется переменное напряжение, которое воспринимается синхронным детектором.

При проведении измерений ME_H -эффекта вместо генератора синусоидального сигнала к обкладкам образца подключается электромметр, который фиксирует заряд, стекающий с обкладок при изменении внешнего магнитного поля.

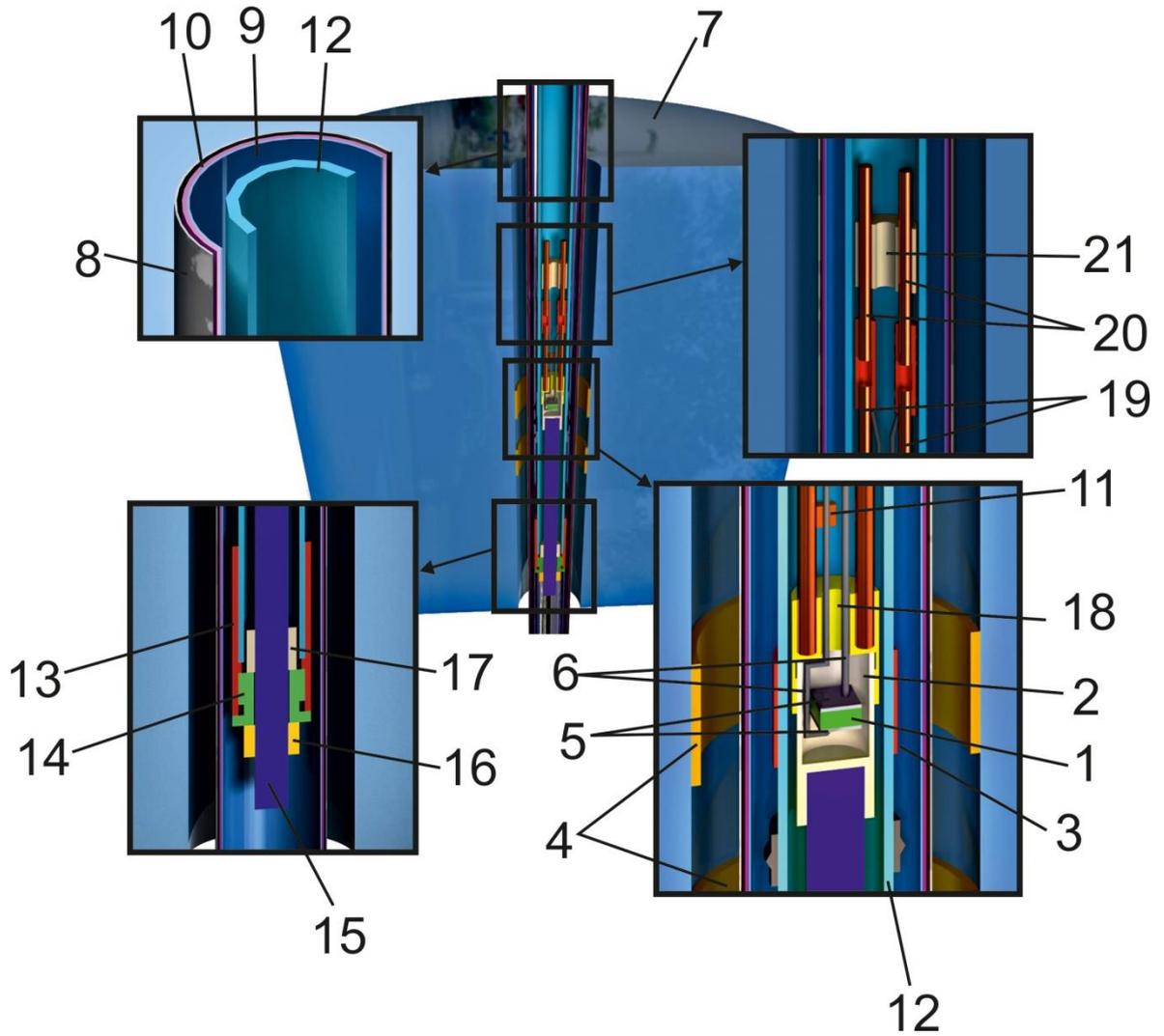


Рис. 2.3. Вставка для измерений ME_E -, ME_H -эффекта, а также намагниченности.

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1 – образец | 13 – втулка крепления малого штока |
| 2 – капсула образца | 14 – переходная втулка |
| 3 – компенсирующая катушка | 15 – малый шток |
| 4 – съемные катушки | 16 – нижняя гайка крепления малого штока |
| 5 – токопроводящие обкладки образца | 17 – верхняя гайка крепления малого штока |
| 6 – токоподводящие провода | 18 – крышка капсулы |
| 7 – сверхпроводящий соленоид | 19 – нижняя пара контактов токовводов |
| 8 – внешняя стенка сосуда Дьюара | 20 – верхняя пара контактов токовводов |
| 9 – внутренняя стенка сосуда Дьюара | 21 – пробка-держатель токовводов |
| 10 – печька | |
| 11 – термодатчик | |
| 12 – кварцевый шток | |

2.3. Соленоид магнитного поля

Магнитометр [58] имеет сверхпроводящий соленоид 7 (рис. 2.3) выполненный из ниобий-титановой проволоки, стабилизированной медью, (ПЭВТ-2Н-Т) диаметром 0,35 мм. Внутренний диаметр соленоида 15 мм, наружный 102 мм, длина обмотки 110 мм. Соленоид позволяет получать поле до 80 кЭ.

2.4. Стабилизация температуры

Для регулировки и стабилизации температуры магнитометр оборудован нагревателем и дополнительным сосудом Дьюара. Внешняя стенка сосуда 8 располагается в жидком гелии, а пространство между внешней и внутренней стенкой может быть либо заполнено газообразным гелием для обеспечения теплообмена между образцом и сжиженным гелием, либо откачено до 10^{-3} мм рт. ст. для возможности достижения высоких температур. На внутреннюю стенку 9 намотан нагреватель 10 из вольфрамовой проволоки диаметром 0.05 мм. Намотка печки однослойная, бифилярная с принудительным шагом 0.5 мм, длина намотки 180 мм. Контроль температуры осуществляется с помощью термодатчика 11 (Lake Shore Cernox CX-1050-BC), расположенного вблизи образца и подключенного к термоконтроллеру Lake Shore 335 Temperature Controller.

2.5. Большой шток

Шток 12 представляет собой трубку из кварцевого стекла с внешним диаметром 6 мм, толщина стенки 0.5 мм. Длина трубки ~800 мм. Сверху шток закреплен на мембране посредством цангового зажима и вместе с мембраной может приводиться в колебательное движение электромагнитным вибратором. Вся конструкция сверху заключена в герметичный корпус, который стыкуется с сосудом Дьюара (стенки 8, 9) через герметичное соединение.

На шток намотана компенсирующая катушка 3. Намотка сделана медным проводом в лаковой изоляции диаметром 0,2 мм в два слоя и содержит 68 витков.

Снизу на шток в натяг одевается фторопластовая втулка 13, внутри которой нарезана резьба М6х0.5. С помощью резьбового соединения во втулку 13 вкручивается переходная втулка 14, в которую вставляется малый шток.

2.6. Малый шток и капсула

Малый шток 15 представляет собой кварцевый стержень, на котором нарезана резьба М3 (шпилька). Гайками 16 и 17 производится фиксация малого штока относительно большого кварцевого штока 12. Также с помощью гаек 16 и 17 производится настройка положения капсулы с образцом по вертикали.

Сверху на малый шток 15 накручивается капсула 2 изготовленная из фторопласта. На внешней стороне капсулы нарезана резьба М4, посредством которой она закрывается крышкой 18, также изготовленной из фторопласта. В крышке 18 имеется два глухих резьбовых отверстия М1 и одно сквозное отверстие для вывода токоподводящих проводов от образца. В резьбовые отверстия вкручивается два нижних контакта разъемного электрического соединения.

Разъемное соединение состоит из нижней пары контактов 19, которые крепятся на крышке капсулы 18, и верхней пары контактов 20, которые крепятся в пробке 21. Контакты выполнены из медной проволоки диаметром 1 мм, на которой нарезана резьба М1. Для стыковки к нижней паре контактов припаяны гнезда в форме трубки, также выполненные из меди. Пробка 21 выполнена из фторопласта, в ней имеется два сквозных резьбовых отверстия М1 и одно нерезьбовое отверстие, расположенное по центру, предназначенное для прокладки проводов к термодатчику 11.

2.7. Калибровка ME_E -режима измерений

Для того чтобы сопоставить значение амплитуды колебания магнитного момента, вызванного ME_E -эффектом и величиной ЭДС наводимой в съемной катушке, была проведена калибровка измерительной установки.

В качестве источника магнитного момента с известной амплитудой при калибровке установки использовалась компенсирующая катушка магнитометра, магнитный момент которой является линейной функцией силы тока

$$M=k_0I. \quad (2.1)$$

Для калибровки компенсирующей катушки (получения значения k_0) был использован образец, намагниченность насыщения которого известна. В качестве такого образца был взят ориентированный железиттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ сферической формы, магнитный момент которого в насыщении был ранее измерен на промышленном магнитометре.

В режиме вибрационного магнитометра сигнал в съемных катушках равен нулю в том случае, если компенсирующая катушка создает магнитный момент, равный магнитному моменту образца, но имеющий противоположное

направление. Таким образом, можно однозначно связать силу тока в компенсирующей катушке с величиной возникающего магнитного момента.

2.8. Линейность связи катушек в вибрационном режиме

Ввиду того, что между компенсирующей и съемной катушками находятся дополнительные вспомогательные материалы, такие как стенки сосуда Дьюара 8 и 9, печка 10 и др. была произведена проверка линейности индуктивной связи между катушками. Для проверки линейности связи между напряжением, индуцируемым в съемных катушках магнитометра, и силой тока в компенсирующей катушке были проведены специальные измерения. Для этого в компенсирующую катушку без образца подавался постоянный ток разных величин. Шток с компенсирующей катушкой приводился в колебательное движение (режим вибрационного магнитометра), и измерялось напряжение, индуцируемое в съемных катушках. В таблице 2.1 приведены результаты измерений, где ЭДС съемных катушек пересчитана в магнитный момент компенсирующей катушки M . В графическом виде эти данные представлены на рисунке 2.4.

Коэффициент компенсирующей катушки, связывающий силу тока с индуцируемым магнитным моментом составляет 2.468 emu/A со среднеквадратичной ошибкой $8 \cdot 10^{-4} \text{ emu/A}$.

Табл. 2.1. Линейность индуктивной связи компенсирующей и съемной катушек.

Магнитный момент компенсирующей катушки M , emu	Ток I , А
0.100836	0.040934
0.175188	0.071036
0.255109	0.103401
0.307842	0.124805
0.414178	0.167967
0.546312	0.221205

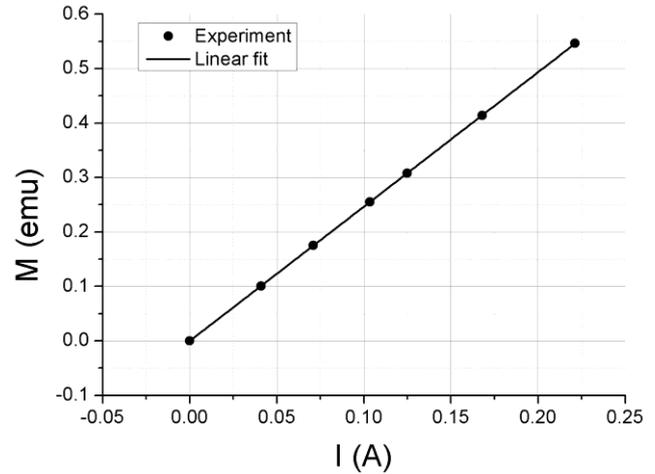


Рис. 2.4. Линейная зависимость магнитного момента компенсирующей катушки от силы тока.

2.9. Линейность связи катушек в ME_E -режиме

Аналогично вышеизложенному, было решено произвести проверку линейности связи в режиме ME_E -измерений, когда источник переменного магнитного поля расположен в центре верхней съемной катушки и не совершает колебательных движений. В этом режиме частота осцилляции намагниченности гораздо выше частоты в вибрационном режиме и имеет порядок 10^3 Гц. В вибрационном режиме частота колебаний штока составляет 27.2 Гц.

Для точного расположения компенсирующей катушки в центре верхней съемной катушки в первую был подан переменный электрический ток с частотой 1 кГц. Перемещая шток относительно съемных катушек, был найден максимум индуцируемого напряжения, который соответствует положению компенсирующей катушки в центре верхней съемной катушки.

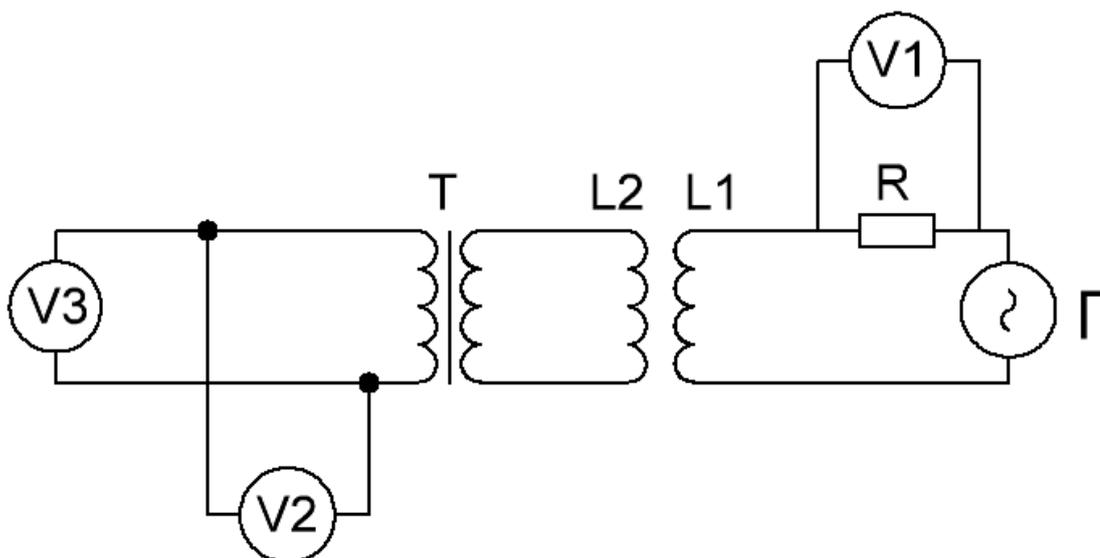


Рис. 2.5. Схема калибровки ME_E -режима измерений.

Измерения проводились по схеме, изображенной на рисунке 2.5. На компенсирующую катушку $L1$ подавалось переменное синусоидальное напряжение с генератора Γ через последовательно включенный резистор R . Падение напряжения на резисторе U_R регистрировалось вольтметром $V1$ Keithley 2000 Multimeter. При этом в съемной катушке $L2$ возбуждалась ЭДС U . Сигнал на выходе трансформатора T фиксировался двумя приборами одновременно: Unipan Selective Nanovoltmeter type 237 ($V2$) и Stanford Research Systems SR830 ($V3$). В схеме присутствует трансформатор T Unipan Transformer Type 233-7-1, штатно установленный для уменьшения шумовых помех при измерении магнитного момента в вибрационном режиме. В качестве генератора использован прибор Stanford Research Systems SR830, который объединяет в себе генератор и синхронный детектор.

Резистор R подбирался специально с минимумом реактивного сопротивления для исключения влияния частоты на его импеданс. Для этого было проведено тестирование импеданса ряда резисторов на приборе Agilent E4980A Precision LCR Meter. В результате был найден подходящий резистор,

сопротивление которого составляет 7560.97 Ом и не зависит от частоты переменного тока.

Для проверки линейности связи компенсирующей и съемной катушек в компенсирующую катушку подавался переменный ток с частотой 1 кГц разной амплитуды. Величина тока определялась из значений падения напряжения на резисторе R по закону Ома.

В таблице 2.2 представлены результаты измерений и параметры настроек приборов, где I – сила переменного тока в компенсирующей катушке; U_{830} и $U_{\max 830}$ – напряжение на выходе трансформатора Т, измеренное прибором Stanford Research Systems SR830 и диапазон чувствительности прибора соответственно; U_{237} и $U_{\max 237}$ – напряжение на выходе трансформатора Т, измеренное прибором Unipan Selective Nanovoltmeter type 237 и диапазон чувствительности прибора соответственно. На рисунке 2.6 данные представлены в графическом виде, треугольниками обозначены данные, полученные с помощью прибора Unipan Selective Nanovoltmeter type 237, а кружками прибором Stanford Research Systems SR830.

Таблица 2.2.

I , мкА	U_{830} , мВ	$U_{\max 830}$, мВ	U_{237} , мВ	$U_{\max 237}$, мВ
13.09839	2.478	5	2.512	10
26.28366	4.954	5	5.215	10
39.41955	7.434	10	7.906	10
52.55278	9.916	10	9.75	30

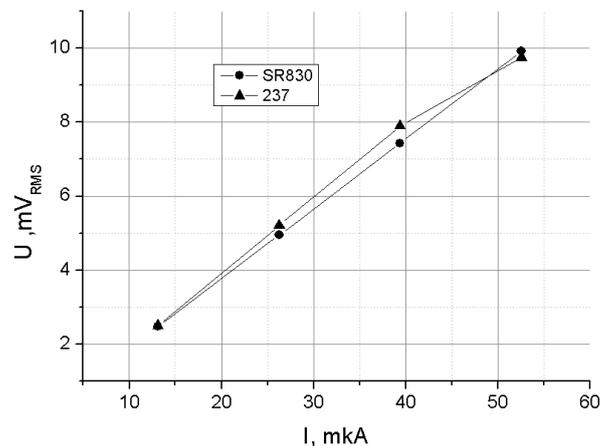


Рис. 2.6. Проверка линейности связи катушек в ME_E -режиме измерений.

Как выяснилось, значение выходного напряжения Unipan Selective Nanovoltmeter type 237 зависит от используемого диапазона чувствительности

(как видно из рисунка 2.6) и, также имеет сложную зависимость от величины принимаемого сигнала внутри каждого диапазона чувствительности, поэтому было принято решение отказаться от данного прибора при измерениях и пользоваться прибором Stanford Research Systems SR830.

2.10. Частотная калибровка связи катушек в ME_E -режиме

Благодаря присутствию в схеме трансформатора Т возникает необходимость калибровки связи катушек по частоте. Для этого в компенсирующей катушке 1 возбуждался переменный ток разных частот f . Величина тока также определялась исходя из значения падения напряжения на резисторе R. Индуцированное в съемной катушке напряжение (после трансформатора) измерялось прибором Stanford Research Systems SR830.

Как было выяснено в предыдущем пункте, напряжение на выходе трансформатора Т пропорционально амплитуде изменения магнитного момента, осциллирующего в съемной катушке, поэтому можно записать

$$U_{830} = \chi \cdot \Delta M, \quad (2.2)$$

где χ – коэффициент пропорциональности, зависящий от частоты. Подставляя в последнее выражение 2.1 и учитывая, что $I = U_R / R$ получим

$$U_{830} = \sqrt{2} \cdot \chi \cdot \kappa_0 \cdot \frac{U_R}{R}. \quad (2.3)$$

В последнем выражении фигурирует $\sqrt{2}$, так как величина U_R есть эффективное напряжение, а амплитудное напряжение для синусоидального сигнала больше эффективного в $\sqrt{2}$ раз. Таким образом, амплитуда колебаний магнитного момента ΔM для синусоидального сигнала получается из выражения 2.1, если умножить его на $\sqrt{2}$.

В таблице 2.3. представлены результаты измерений.

Табл. 2.3. Частотная калибровка связи катушек в ME_E -режиме измерений.

f , Гц	U_{830} , В	U_R , В	χ , V/emu
200	0.0003526	0.29806	2.56290
300	0.0005615	0.29806	4.08130
400	0.000806	0.29807	5.85827
500	0.001138	0.29805	8.27191
600	0.00153	0.29807	11.12054
700	0.002146	0.29807	15.59783
800	0.003147	0.29807	22.87342
850	0.003911	0.29808	28.42546
900	0.0049395	0.29807	35.90189
900	0.004942	0.29807	35.92006
950	0.006243	0.29807	45.37615
975	0.006909	0.29807	50.21685
1000	0.007434	0.29805	54.03635
1004.4	0.00753	0.29808	54.72865
1015	0.007656	0.29807	55.64629
1020	0.007704	0.29808	55.99329
1025	0.007736	0.29807	56.22776
1029.8	0.007756	0.29807	56.37312
1034.6	0.007764	0.29808	56.42938
1039.8	0.007757	0.29807	56.38039
1049.8	0.0077	0.29808	55.96422
1065	0.007525	0.29806	54.69598
1100	0.006849	0.29806	49.78242
1150	0.005721	0.29808	41.58069
1200	0.004755	0.29807	34.56088
1250	0.004029	0.29808	29.28310
1300	0.003479	0.29806	25.28735
1400	0.002733	0.29806	19.86500
1500	0.002258	0.29808	16.41133
1750	0.0015986	0.29808	11.61875
2000	0.0012528	0.29808	9.10545
3000	0.0007057	0.29808	5.12908

График функции $\chi(f)$ представлен на рисунке 2.7, кружками показаны экспериментальные данные, а серыми и черными линиями – аппроксимация кусочно-непрерывной функцией. Как видно из рисунка функция $\chi(f)$ имеет максимум в районе 1кГц. Для автоматизации измерений необходимо внедрить в измерительную программу алгоритм пересчета показаний прибора SR830 в амплитуду колебаний магнитного момента, а, следовательно, нужно включить функцию $\chi(f)$ в программу обработки данных для ЭВМ. Для этого зависимость $\chi(f)$ была аппроксимирована кусочно-непрерывной функцией. Весь диапазон частот был разбит на шесть поддиапазонов, в каждом из которых функция $\chi(f)$

аппроксимирована отдельно. В таблице 2.4 приведены аппроксимирующие функции и их параметры.

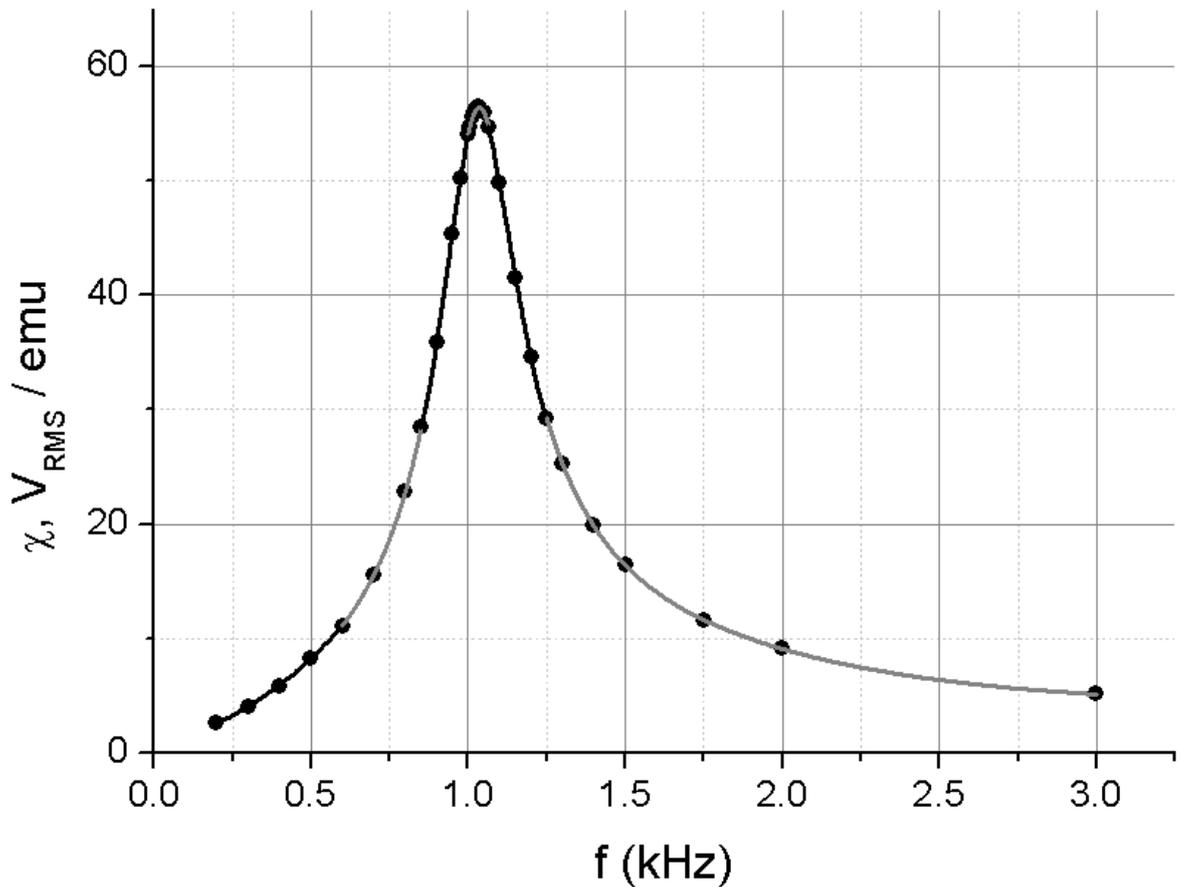


Рис. 2.7. Частотная калибровка связи катушек в ME_E -режиме измерений. Кружками показаны экспериментальные данные, а серыми и черными линиями аппроксимация.

Внешний вид установки показан на рисунке 2.8.



Рис. 2.8. Экспериментальная установка.

Табл. 2.4. Аппроксимирующие функции и их параметры для зависимости $\chi(f)$.

Диапазон частот, Гц	Аппроксимирующая функция	Параметры	Среднеквадратичная погрешность	Критерий Пирсона χ^2
[200; 600]	$\chi(f) = \chi_0 + A \cdot e^{R_0 f}$	$\chi_0 = -3.39369$ $A = 3.81854$ $R_0 = 0.00223$	0.57244 0.44702 1.33E-04	0.002646647
(600; 850)	$\chi(f) = \chi_0 + A_1 \cdot e^{-f/t_1}$	$\chi_0 = 4.8109$ $A_1 = 0.27055$ $t_1 = -190.24763$	0.62398 0.065 9.2112	0.01119
[850; 1000]	$\chi(f) = A_0 + A_1 \cdot f + A_2 \cdot f^2 + A_3 \cdot f^3 + A_4 \cdot f^4$	$A_0 = -26362$ $A_1 = 117.45$ $A_2 = -0.19605$ $A_3 = 1.4527E-4$ $A_4 = -4.0267E-8$	2298.2 9.9437 0.01611 1.159E-5 3.1227E-9	1.65089E-4
[1000; 1065]	$\left\{ \begin{aligned} \varphi(f) &= \chi_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} \times \\ &\times \left(1 + \left \sum_{i=3}^4 \frac{a_i}{i!} H_i(z) \right \right), \\ z &= \frac{f - f_c}{w}, \\ H_3 &= z^3 - 3z, \\ H_4 &= z^4 - 6z^3 + 3. \end{aligned} \right.$	$\chi_0 = 53.28897$ $f_c = 1015.00383$ $A = 202.58448$ $w = 23.81861$ $H_3 = -0.97294$ $H_4 = -2.33659$	0.79841 1.04805 82.14799 3.7245 0.1194 0.32777	0.001795907
(1065; 1250)	$\chi(f) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{f-f_0}{dx}}}$	$A_1 = 67.18665$ $A_2 = 22.78827$ $f_0 = 1129.50262$ $dx = 68.50359$	2.92935 1.42956 6.159 7.704	0.02877
(1250; 3000]	$\chi(f) = \frac{1}{a + b \cdot f + c \cdot f^2}$	$a = -0.11818$ $b = 1.34544E-4$ $c = -1.01462E-8$	0.00129 1.66361E-6 5.25727E-10	0.00112

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 2

Путем модернизации вибрационного магнитометра [58] собрана и откалибрована установка, позволяющая проводить измерения ME_E -эффекта, заключающегося в изменении магнитного момента образца при приложении внешнего электрического поля, при измерениях фиксируется амплитуда колебаний магнитного момента.

Также установка позволяет проводить измерения ME_H -эффекта, который заключается в изменении поляризованности образца при приложении внешнего магнитного поля. При измерениях фиксируется заряд, стекающий с обкладок образца.

Кроме того, возможно проведение измерений диэлектрической проницаемости и магнитодиэлектрического эффекта.

Установка позволяет проводить измерения при температурах от 4.2 до 350 К в магнитных полях до 80 кЭ.

Установка также позволяет измерять магнитный момент компенсационным методом с вибрирующим образцом.

Глава 3. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$

Среди веществ, в которых наблюдается магнитоэлектрический эффект, выделяется семейство боратов $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$, где R – редкоземельный ион или Y, а M – ион Al, Fe, Ga, Sc, Cr. Кристаллы этого семейства имеют пространственную группу $R32$ [60], что определяет отсутствие центра инверсии. Подрешетка из октаэдров MO_6 образует геликоидальную цепочку вдоль c -оси с обменным взаимодействием между $3d$ -элементами, ионы редкоземельного элемента, образуя призмы RO_6 , изолированы друг от друга треугольниками VO_3 , и как следствие взаимодействие типа R–O–R отсутствует [61]. Как треугольники VO_3 , так и RO_6 призмы связаны с тремя цепочкам MO_6 .

В работе [52] в кристалле $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ был открыт гигантский магнитоэлектрический ME_H -эффект. Обращает на себя внимание тот факт, что данный материал не является мультиферроиком в общепринятом смысле, так как не является магнитоупорядоченным веществом [52, 53, 62]. В работе [63] было показано, что переходный элемент, например, железо, не является необходимым для наличия магнитоэлектрического эффекта. Недавно было показано, что величина магнитоэлектрической поляризации в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ обусловлена главным образом величиной магнитострикции в этих соединениях [20]. Однако полного понимания о происходящих процессах на микроскопическом уровне пока не достигнуто. Поэтому для понимания механизмов магнитоэлектрического взаимодействия, в частности роли редкоземельного иона, необходимы дополнительные исследования.

В данной работе приводится исследование ME_E -эффекта и диэлектрической проницаемости в кристалле $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ для выявления микроскопического механизма, отвечающего за наличие данного эффекта.

3.1. Детали эксперимента

Монокристаллы алюмобората гольмия $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены методом из раствора-расплава. Как и в работе [52], будем пользоваться ортогональной системой координат (x, y, z) , где x и z совпадают с кристаллографическими направлениям a и c соответственно, а направление y перпендикулярно плоскости xz . Образцы для исследований вырезались в форме прямоугольных пластинок. Пластинка вырезалась параллельно естественной грани $(11\bar{2}1)$. При этом в плоскости пластинки имелись направления x и z . Перпендикуляр к ней совпадает с направлением y .

Для измерений диэлектрической проницаемости, ME_H - и ME_E -эффекта на грани образцов наносился проводящий клей на эпоксидной основе. Исследования ME_H -эффекта проводились путем измерения заряда между двумя контактами, приложенными к противоположным сторонам плоскопараллельной пластинки, электрометром Keithley 6517В. Температура и магнитное поле регулировались с помощью PPMS-9 (Quantum Design). Диэлектрическая проницаемость исследовалась с помощью измерения емкости LCR-метром Agilent E4980A Precision LCR Meter, ME_E -эффект измерялся по методу, предложенному Астровым [18] на собранной установке [64].

Магнитные свойства выращенных монокристаллов были исследованы на вибрационном магнитометре (Quantum Design) в диапазоне температур 3-300 К и магнитных полях до 9 Тл.

3.2. Магнитные измерения

На рисунке 3.1 приведены результаты измерений намагниченности образца $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в зависимости от приложенного магнитного поля и от температуры при различных направлениях внешнего магнитного поля. Из характера этих зависимостей следует, что данный кристалл является парамагнетиком. При этом кристалл обладает магнитной анизотропией по магнитным свойствам. На рисунке

3.1a видно, что намагниченность возрастает от приложенного поля H_z быстрее, чем в поле H_x , хотя максимальный сигнал в поле $H \sim 90$ кЭ выше именно при приложении поля вдоль оси x . На рисунке 3.1b, приведены зависимости намагниченности от температуры, измеренные в различных магнитных полях, где также заметна анизотропия магнитных свойств. На рисунке 3.1c приведена температурная зависимость разности намагниченностей M_z и M_x , снятых в полях H_z и H_x соответственно.

Из рисунка 3.1c следует, что температурная зависимость функции $M_z - M_x$ имеет немонотонный характер и имеет максимум, зависящий от величины приложенного магнитного поля. По мере увеличения внешнего магнитного поля этот максимум смещается в сторону более высоких температур и уменьшается по величине. В то же время в поле $H = 1$ кЭ функция $M_z - M_x(T)$ относительно мала и не имеет максимума. В данном соединении магнитный момент имеют только ионы No^{3+} , следовательно, анизотропия магнитных свойств объясняется тем, что магнитные моменты ионов No^{3+} , реагируют на приложенное в разных направлениях магнитное поле по-разному. В поле H_z магнитные моменты ионов No^{3+} выстраиваются быстрее, чем в поле H_x .

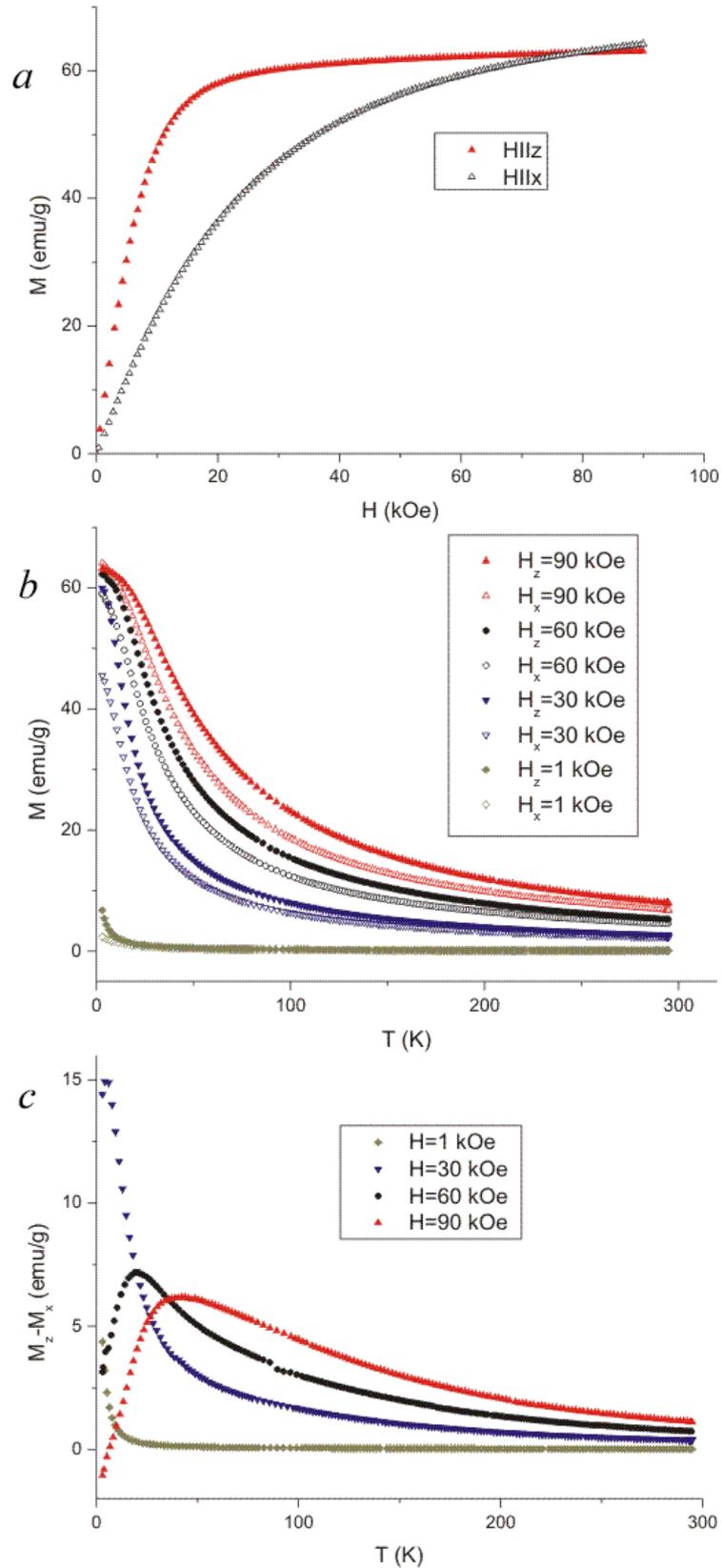


Рис. 3.1. (а) Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при различных направлениях магнитного поля при температуре 3 К. (б) Температурная зависимость намагниченности. (с) Температурная зависимость разности намагниченности $M_z - M_x$.

3.3. ME_H - и ME_E -ЭФФЕКТЫ

Измерения показали, что ME_E -эффект $\Delta M(E, H, T)$ является линейной функцией относительно электрического поля E , однако тангенс угла наклона функции $\Delta M(E)$ сильно зависит от величины магнитного поля H . Графики ME_E -эффекта в координатах E и H приведены на рисунке 3.2, где красным цветом обозначены экспериментальные точки, а синим точки, полученные линейной аппроксимацией. Нами введены обозначения ΔM_{ij} , где i – направление вдоль которого измерялась величина ΔM , j – направление поля E .

Как видно из рисунка 3.2, линейная аппроксимация функции $\Delta M(E)$ хорошо ложится на полученные экспериментальные данные как для поперечного ΔM_{yx} , так и для продольного ΔM_{yy} эффектов. Однако ME_H -эффект в этом же соединении $\Delta P(H)$ не является линейным [52]. Кроме того, линейный магнитоэлектрический эффект возможен лишь в кристаллах, обладающих магнитным упорядочением, а как было сказано выше, $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ является парамагнетиком, то есть не обладает магнитным порядком. Однако нелинейные эффекты возможны и в магнитнеупорядоченных кристаллах [8]. Это противоречие можно было бы объяснить в рамках рассмотрения более высоких гармоник, однако мы смогли зафиксировать сигнал лишь на первой гармонике.

Таким образом, в термодинамическом потенциале нет члена αEH , однако есть члены, приводящие к линейной зависимости намагниченности по полю E и нелинейной по полю H .

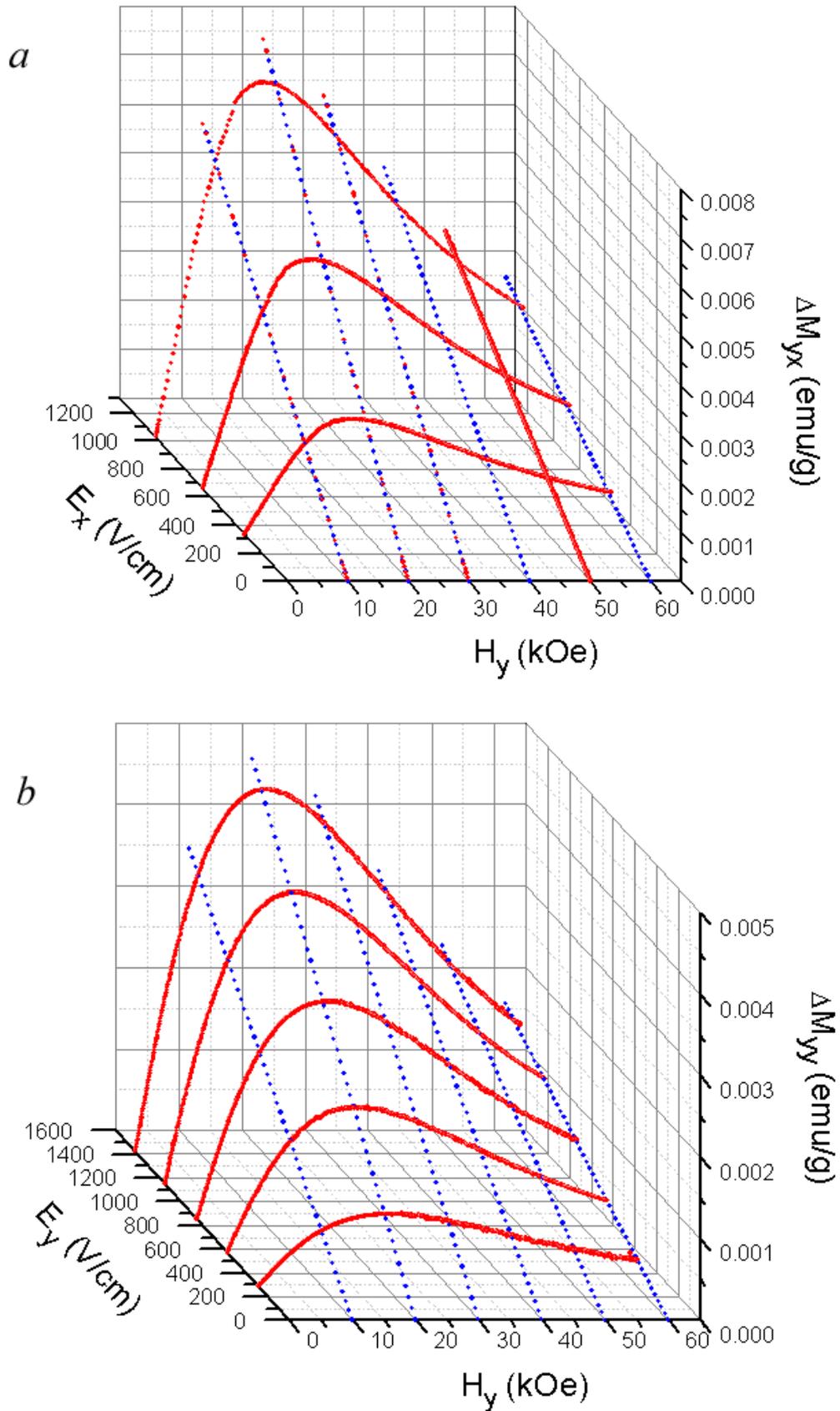


Рис. 3.2. Зависимость амплитуды колебаний магнитного момента от электрического и магнитного полей для поперечного и продольного эффекта $\Delta M_{yx}(E_x, H_y)$ (a) и $\Delta M_{yy}(E_y, H_y)$ (b), соответственно, при температуре $T=4.2$ К.

На рисунке 3.3 представлены графики зависимости величины магнитоэлектрической восприимчивости ME_E -эффекта, определенной как $\beta_{ij} = \Delta M_{ij} / E_j$ для двух конфигураций измерений, где красным и черным цветом обозначены экспериментальные данные, а синим – точки, полученные аппроксимацией. На графике рисунка 3.3а электрическое поле приложено вдоль направления оси x (поперечный эффект), а на рисунке 3.3б – вдоль оси y (продольный эффект).

Как видно из графиков, на зависимостях $\beta_{yx}(H_y, T)$ и $\beta_{xx}(H_y, T)$ есть максимумы по полю H_y , которые при температуре 4.2 К наблюдаются в полях 17.5 кЭ и 20 кЭ для поперечного и продольного эффектов соответственно. При этом величина магнитоэлектрической восприимчивости β_{yx} в два раза превышает β_{yy} . Так же видно, что максимум ME_E -эффекта смещается в сторону сильных магнитных полей по мере увеличения температуры. Это объясняется тем, что тепловые флуктуации препятствуют ориентации магнитных моментов по направлению приложенного магнитного поля. Тепловыми флуктуациями также можно объяснить уменьшение амплитуды ME_E -эффекта с ростом температуры.

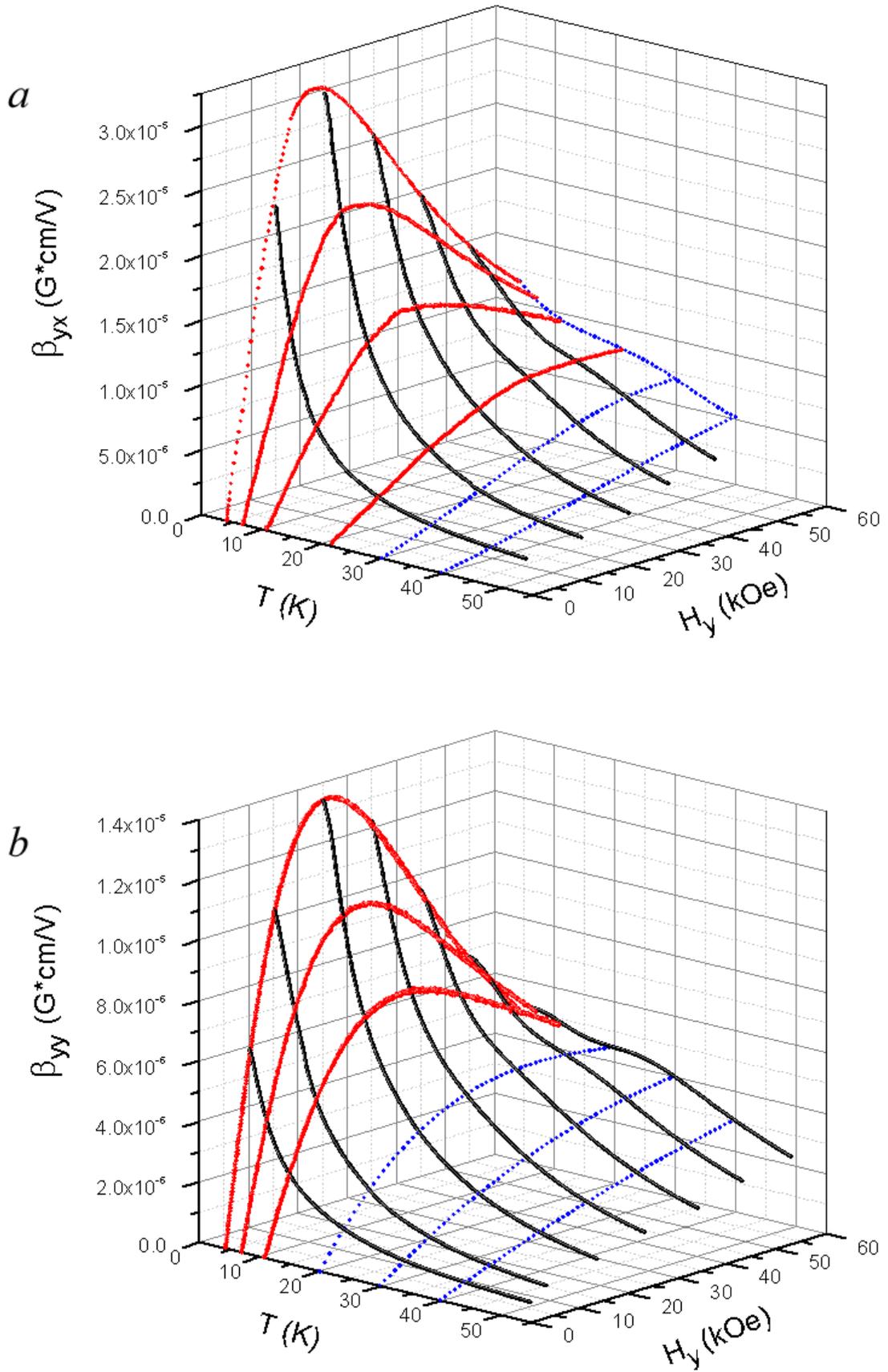


Рис. 3.3. Температурная и полевая зависимость поперечной (а) и продольной (б) магнитоэлектрической восприимчивости $\beta_{yx}(H_y, T)$ и $\beta_{yy}(H_y, T)$ соответственно.

На рисунке 3.4 представлены графики температурной и полевой зависимостей величины магнитоэлектрической поляризации ME_H -эффекта ΔP_{yy} . Магнитное поле H прикладывалось вдоль оси y , поляризация измерялась также вдоль оси y .

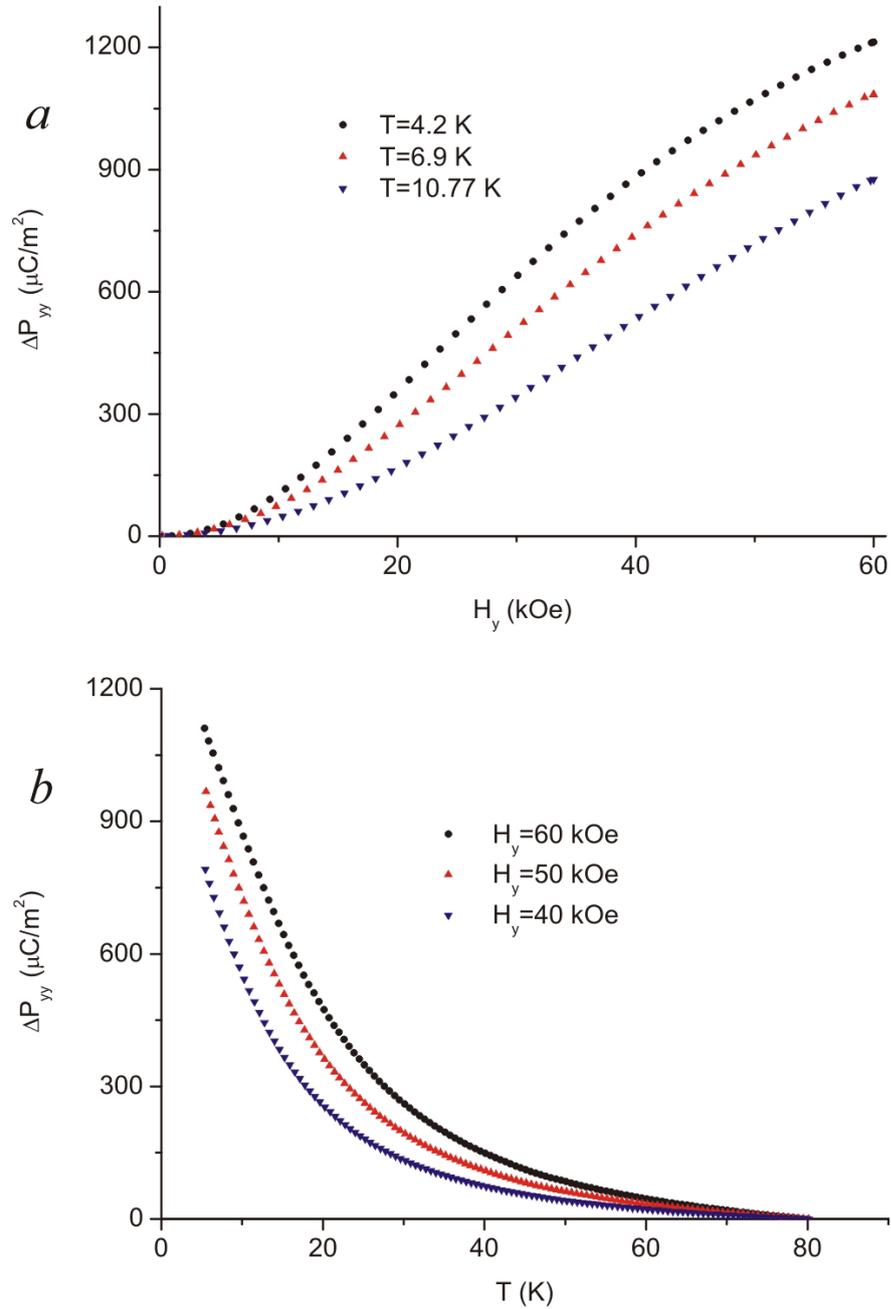


Рис. 3.4. Полевая (а) и температурная (б) зависимость ME_H -эффекта ΔP_{yy} при различных условиях эксперимента.

Температурные зависимости демонстрируют увеличение эффекта при понижении температуры. Полевые зависимости, измеренные при различных температурах, качественно согласуются с аналогичными кривыми, измеренными в работе [53]. Важно отметить, что абсолютная величина эффекта в наших образцах была примерно в 4 раза меньше, чем в ранее исследованных кристаллах.

Мы предполагаем, что такое различие в величине эффекта, возможно, обусловлено структурным инверсионным двойникованием в наших образцах. Как известно, кристаллическая структура тригональных редкоземельных оксиборатов со структурой хантита такова, что кислородные октаэдры, в которых находятся ионы Fe^{3+} (Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+}), образуют спиральную цепочку вдоль оси третьего порядка. Причем закручивание спирали, в зависимости от кристалла, может быть как в правую, так и в левую сторону или же быть смешанным (двойникование или хиральность). Наличие двойникования, по-видимому, приводит к тому, что изомеры с левыми и правыми спиралями вносят вклады с противоположными знаками в магнитоэлектрическую поляризацию. При наложении магнитного поля происходит частичная компенсация заряда, что, в конечном счете, должно приводить к уменьшению абсолютной величины эффекта.

Также нами было обнаружено, что форма зависимости $\beta_{yy}(H)$ схожа с функцией восприимчивости ME_H -эффекта $\alpha_{yy}(H)=d(\Delta P(H))/dH$. На рисунке 3.5 изображены зависимости $\alpha_{yy}(H)$ (пунктирная линия) и $\beta_{yy}(H)$ (сплошная линия). Как можно видеть, формы кривых наиболее схожи друг с другом при низких температурах, в то время как по мере повышения температуры максимум $\alpha(H)$ смещается в сторону сильных магнитных полей значительно, чем максимум $\beta(H)$.

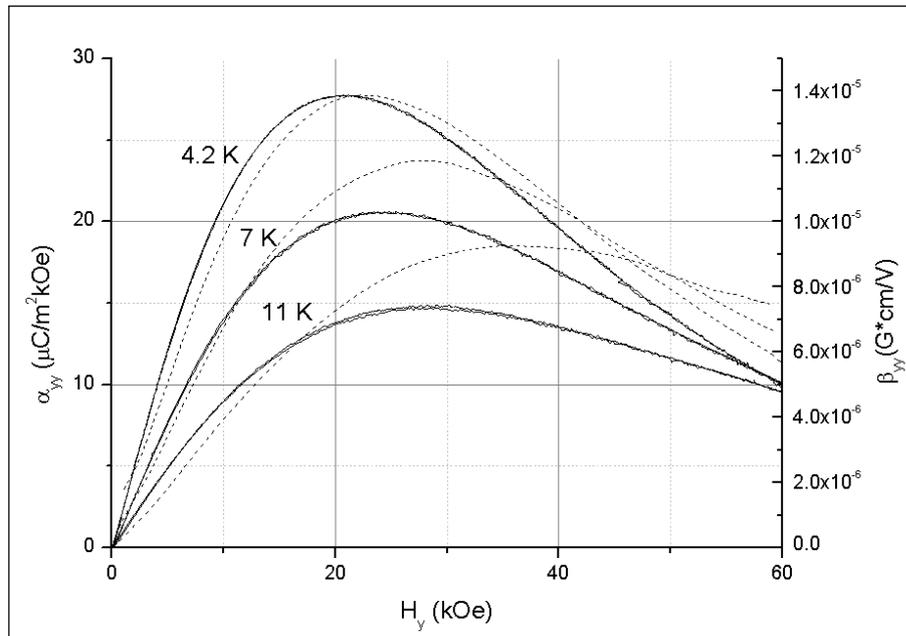


Рис. 3.5. Полевые зависимости магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{yy}(H)$ (пунктирная линия) и $\beta_{yy}(H)$ (сплошная линия) при различных температурах.

3.4. Диэлектрическая проницаемость

На рисунке 3.6 приведены результаты измерения диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры и от приложенного магнитного поля, где красным и черным цветом представлены экспериментальные данные, а синим данные полученные аппроксимацией. Магнитное поле прикладывалось вдоль направления y кристалла. Электрическая ёмкость измерялась вдоль осей x (рис. 3.6a) и y (рис. 3.6b). На данных графиках хорошо видна анизотропия диэлектрических свойств в кристалле. Диэлектрическая проницаемость, измеренная в направлении x кристалла (перпендикулярно приложенному магнитному полю) (рис. 3.6a), уменьшается при возрастании температуры и увеличивается с возрастанием H_y , в то время как диэлектрическая проницаемость, измеренная в направлении y кристалла (параллельно приложенному магнитному

полю) (рис. 3.6b), уменьшается и с ростом температуры и при увеличении магнитного поля H_y .

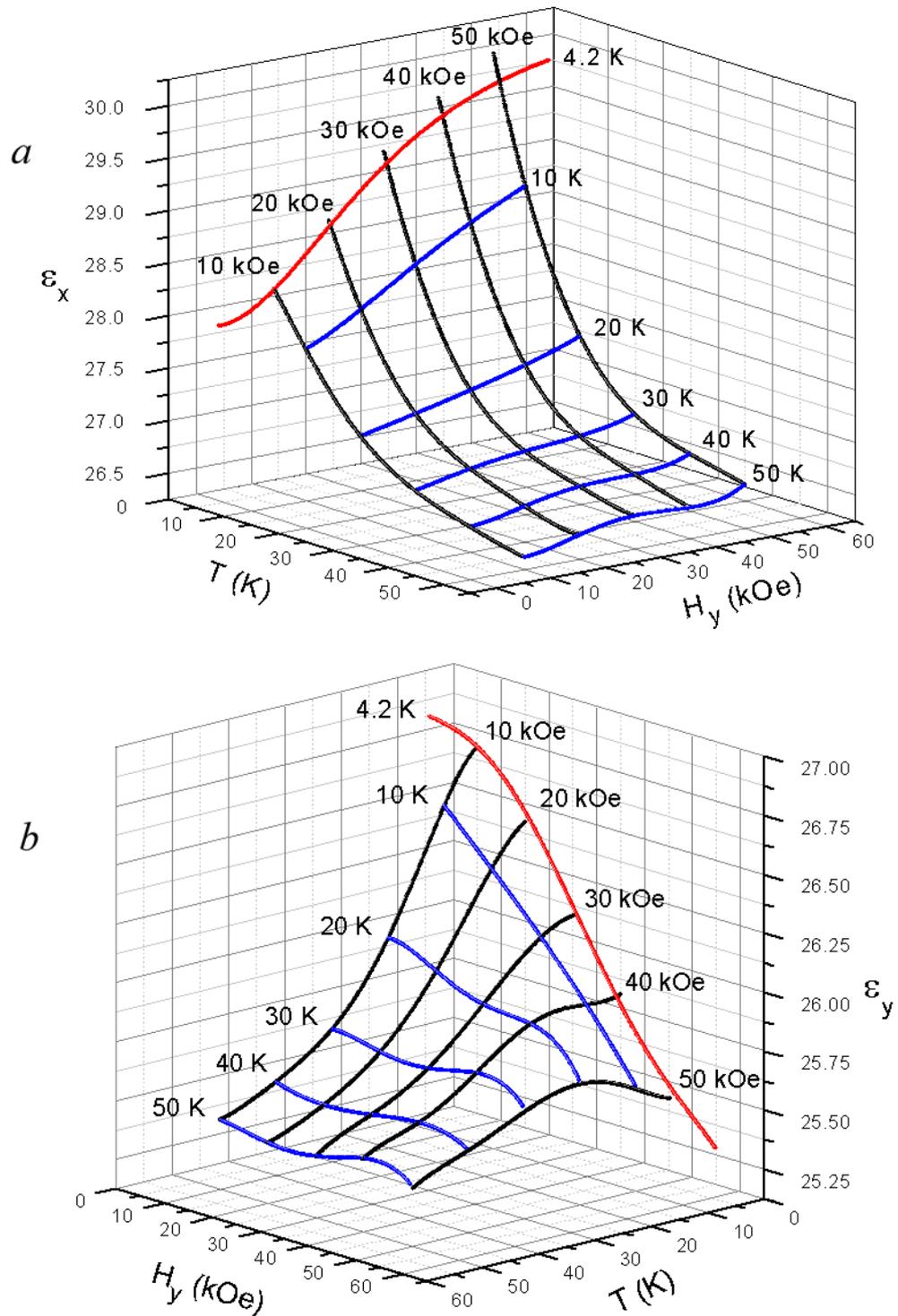


Рис. 3.6. Температурно-полевая зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon_x(H_y, T)$ (a) и $\epsilon_y(H_y, T)$ (b), измеренная на частоте $f=2$ кГц.

Как видно из графиков, при температуре 4.2 К величина ε_x при увеличении магнитного поля H_y до 60 кЭ возрастает на 7%, а ε_y уменьшается на 5.5%. Ход температурной зависимости $\varepsilon_y(T)$ в сильных магнитных полях H_y имеет максимум, который в поле 50 кЭ наблюдается при температуре 20.5 К и смещается в сторону высоких температур по мере увеличения поля.

3.5. Термодинамический потенциал

Для описания магнитоэлектрических эффектов в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ в слабых магнитных полях можно воспользоваться выражением для функции плотности запасенной энергии (свободной энтальпии) записанной в виде [17]

$$F(E, H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k \dots \quad (3.1)$$

В (3.1) член спонтанной поляризации $P_i^s E_i$ разрешен лишь в пьезоэлектриках, вклад спонтанной намагниченности $M_i^s H_i$ в магнитоупорядоченных веществах, поэтому в случае парамагнитной фазы $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ эти члены равны нулю. Члены $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j$ и $\frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j$ разрешены во всех кристаллических группах симметрии. Вклад линейного магнитоэлектрического эффекта $\alpha_{ij} E_i H_j$ разрешен лишь в некоторых классах магнитоупорядоченных веществ, поэтому в нашем случае этот член также равен нулю [5, 59], как и вклад билинейного магнитоэлектрического эффекта $\frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k$, разрешенного лишь в группах также разрешающих пьезомагнитный эффект. Однако член $\frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k$

разрешен в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, так как группа R32 разрешает пьезоэлектричество [65]. Таким образом, термодинамический потенциал для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ примет вид

$$F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k \dots \quad (3.2)$$

Продифференцировав выражение 2 по H_i , найдем выражение для намагниченности

$$M_k(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = \mu_0 \mu_{ik} H_i + \beta_{ijk} E_i H_j \dots \quad (3.3)$$

В выражении (3.3) первый член соответствует обычному намагничиванию кристалла во внешнем магнитном поле. При измерениях ME_E -эффекта фиксируется лишь переменная составляющая намагниченности, осциллирующая с частотой электрического поля (~ 1 кГц), в то время как внешнее поле H_j постоянно или медленно изменяется со временем, поэтому данный член не вносит вклад в результаты измерений. Член $\beta_{ijk} E_i H_j$ равен нулю, когда $E_i=0$ или $H_j=0$, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 3.2). Кроме того, функция $\Delta M(H)$ в полях до 5 кЭ линейна (см. рис. 3.2а и 3.2b). Однако с дальнейшим ростом H функция $\Delta M(H)$ становится нелинейной, что говорит о необходимости рассмотрения членов более высокого порядка для полного описания зависимости $\Delta M(H, E)$.

Продифференцировав (3.2) по E_i , найдем выражение для поляризации

$$P_k(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \beta_{ijk} H_j H_k \dots \quad (3.4)$$

При измерениях ME_H -эффекта внешнее электрическое поле $E_j=0$, поэтому первый член не вносит вклад в результаты измерений. Как показано в работе [52] в диапазоне малых магнитных полей до 10 кЭ зависимость $\Delta P(H)$ имеет квадратичный вид, что согласуется с выражением (3.4) однако для полного

описания зависимости $\Delta P(H)$ также необходимо рассмотрение членов более высокого порядка.

3.6. Микроскопическая модель

Как известно, орбитальный момент 4f-переходных элементов не “заморожен” кристаллическим полем в отличие от 3d-элементов ввиду того, что поле лигандов экранируется внешними 5s- и 5p-орбиталями. Для этих элементов энергия спин-орбитального взаимодействия выше энергии взаимодействия кристаллического поля с орбитой, в результате, и спиновый, и орбитальный магнитные моменты участвуют в формировании магнитных свойств. В процессе намагничивания кристалла происходит поворот полного механического момента иона J , а вместе с тем изменяется ориентация 4f-подоболочки в целом.

При наличии неравного нулю орбитального момента, распределение электронной плотности в 4f-подоболочке имеет несферическую конфигурацию, и в случае иона Ho^{3+} электронную плотность можно представить в виде сплюснутого вдоль оси квантования эллипсоида вращения [66, 67]. Благодаря этому кристалл $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ обладает одноосной анизотропией магнитных свойств. Как следует из магнитных измерений (рис. 3.1), ось третьего порядка c является осью легкого намагничивания, то есть магнитные моменты ионов Ho^{3+} преимущественно лежат вдоль направления оси c .

В кристалле все ионы гольмия находятся в эквивалентных позициях и окружены немного скрученной кислородной призмой с треугольным основанием. На рисунке 3.7 схематично изображена электронная плотность 4f-подоболочки иона Ho^{3+} , представленная сплюснутым эллипсоидом вращения, и его ближайшее кислородное окружение. В отсутствии внешнего магнитного поля 4f-подоболочка иона гольмия принимает такое положение, которое соответствует наименьшему перекрытию с оболочками ионов кислорода, как изображено на рисунке 3.7а,

откуда видно, что в этом случае магнитный момент направлен вдоль оси z . Следует обратить внимание, что в размагниченном состоянии магнитные моменты ионов Ho^{3+} распределены по направлениям $+z$ и $-z$, и рисунок 3.7 соответствует лишь половине ионов с магнитным моментом, направленным в сторону $-z$.

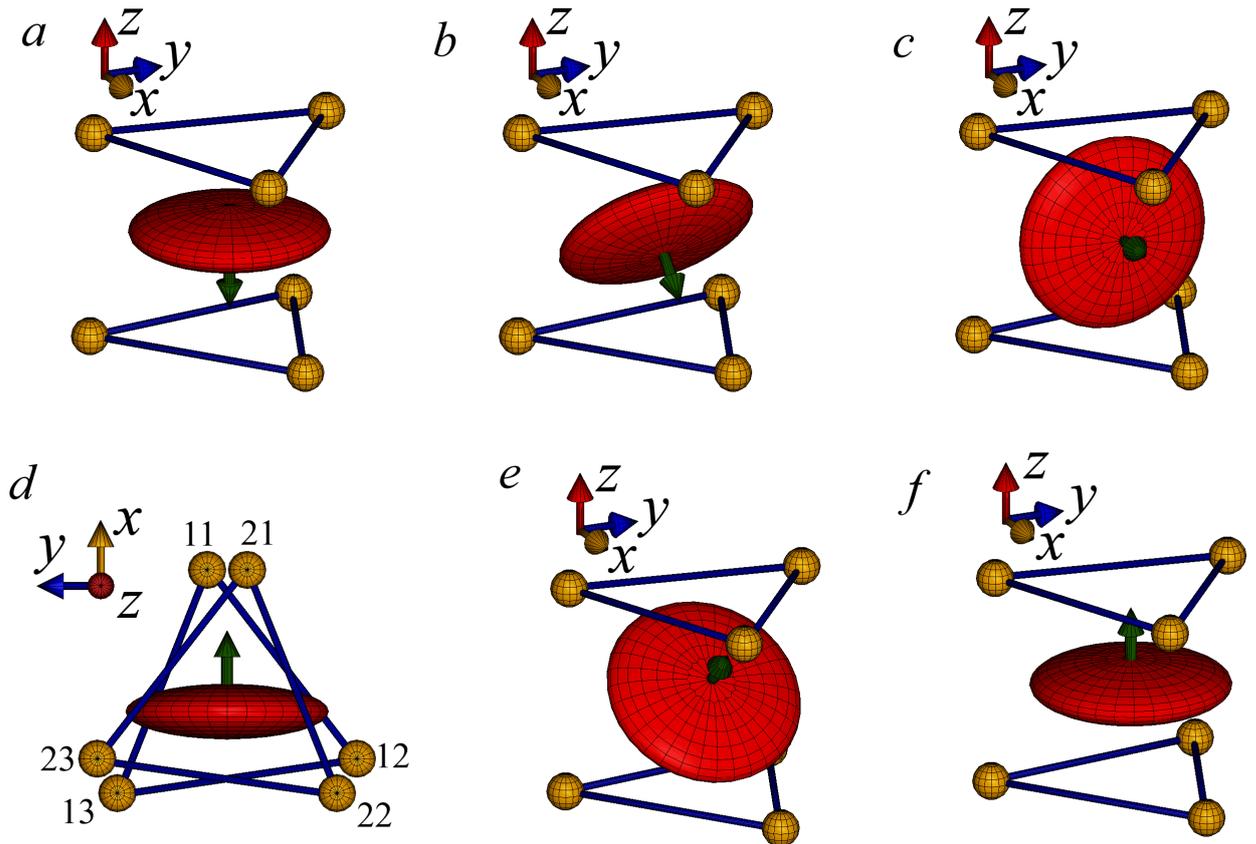


Рис. 3.7. Фазы поворота иона Ho^{3+} при намагничивании кристалла ($H \parallel z$).

При наложении внешнего магнитного поля H_z магнитные моменты половины ионов поворачиваются на 180° . По мере вращения магнитных моментов, в кристалле возникает стрикция, связанная с изменением ориентации электронной 4f-подоболочки. Как видно из рисунка, в фазе разворота b перекрытие электронных оболочек ионов гольмия и кислорода больше, чем в фазе a . Таким образом, появляются дополнительные электростатические силы, приводящие к деформации решетки кристалла, которые достигают своего

максимума в фазе с, когда магнитный момент иона гольмия лежит в xz -плоскости. На рисунке 3.7d изображена проекция этой фазы в xz -плоскости, откуда видно, что электростатические силы, действующие на ион гольмия со стороны ионов кислорода, обозначенных номерами 12, 22, 13, 23, отличаются от сил, действующих со стороны ионов 11 и 21, что приводит к смещению иона Ho^{3+} вдоль направления x . Подобное положение 4f-подоболочки может также привести к уменьшению угла скрутки кислородной призмы, так как ионы кислорода 12 и 23 испытывают большее воздействие со стороны иона гольмия, чем 22 и 13. Таким образом, за возникновение электрического дипольного момента в данном соединении при приложении магнитного поля (ME_H -эффект) может быть ответственно смещение иона гольмия относительно призмы и изменение ее угла скрутки.

В работе [52] показано, что при температурах жидкого гелия при приложении магнитного поля вдоль оси z кристалл испытывает положительную магнитострикцию λ_x , которая достигает максимума в поле около 30 кЭ. При дальнейшем увеличении поля, λ_x уменьшается до нуля в поле около 55 кЭ, после чего λ_x принимает отрицательное значение и не насыщается в поле 70 кЭ.

Такое сложное поведение магнитострикции с появлением максимума по полю λ_x можно объяснить с помощью приведенной выше качественной модели. По мере намагничивания вплоть до фазы с происходит расширение кристалла за счет смещения ионов кислорода, однако, при дальнейшем развороте электронной 4f-подоболочки относительная деформация кристалла λ_x уменьшается, так как с точки зрения электростатического взаимодействия фазы e и b идентичны. Этот процесс протекает вплоть до фазы f, однако, как было показано в [52], после прохождения нуля $\lambda_x(H)$ становится отрицательной и продолжает уменьшаться с увеличением поля. Это можно объяснить, если принять, что магнитные моменты в размагниченном состоянии не лежат строго вдоль направления z , как изображено на рисунке 3.7a, а статистически распределены вдоль него с некоторыми отклонениями, и, по мере увеличения поля, эти отклонения становятся меньше, а

следовательно, уменьшается и перекрытие электронных оболочек, в результате чего кристалл сжимается вдоль оси z .

ME_E -эффект может быть объяснен также в рамках предложенной модели. Переменное электрическое поле, прикладываемое к кристаллу, вызывает осциллирующие деформации за счет обратного пьезоэффекта, то есть происходит переменная деформация кристаллической решетки. В результате изменяется перекрытие электронных оболочек ионов гольмия и кислорода, и ион гольмия, в зависимости от знака деформации кислородной призмы (растяжение, сжатие), оказывается либо в более свободном, либо в более зажатом состоянии. Если кристалл при этом находится во внешнем магнитном поле H , то электронная 4f-подоболочка иона Ho^{3+} будет испытывать поворот за счет действия магнитного поля, а ввиду переменной деформации кислородного окружения, угол между направлением поля H и магнитным моментом иона будет осциллировать относительно постоянного значения, другими словами, во внешнем электрическом поле E изменяется магнитная восприимчивость кристалла за счет изменения поля лигандов. Таким образом, во внешнем магнитном поле H угол между направлением H и магнитным моментом иона испытывает осциллирующие колебания. Отсюда ясно, что в поле $H=0$ ME_E -эффект должен отсутствовать, так как магнитные моменты ионов гольмия статистически распределены по направлениям $+z$ и $-z$, поэтому деформация кристаллической решетки может привести к изменению ориентации электронных оболочек, но суммарный магнитный момент не изменится. В сильных магнитных полях H_x ориентация электронной 4f-подоболочки соответствует рисункам 3.7c и 3.7d, откуда видно, что в данном состоянии ME_E -эффект также должен отсутствовать, так как деформация кислородной призмы может привести лишь к смещению иона гольмия вдоль направления поля, но не к повороту магнитного момента. Таким образом, в промежуточном состоянии (Рис. 3.7b) магнитная восприимчивость кристалла оказывается наиболее чувствительной к воздействию переменного электрического поля.

Проведенные нами измерения ME_E -эффекта относятся к другому случаю, изображенному на рисунке 3.8, когда внешнее магнитное поле приложено вдоль направления y . В этом случае в сильных магнитных полях ориентация электронной 4f-подоболочки относительно кислородного окружения отличается от случая H_x , как видно из рисунков 3.7d и 3.8d. В поле H_y на ион гольмия наибольшее влияние оказывают ионы кислорода, обозначенные на рисунке 3.8d номерами 11 и 21, что может привести к смещению иона гольмия в направлении $-x$, а также к увеличению угла скрутки кислородной призмы. В результате смещения иона Ho^{3+} появляется электрический дипольный момент d_x направленный в противоположную сторону относительно случая H_x , что объясняет отличие знаков поляризации продольного и поперечного ME_H -эффектов [52].

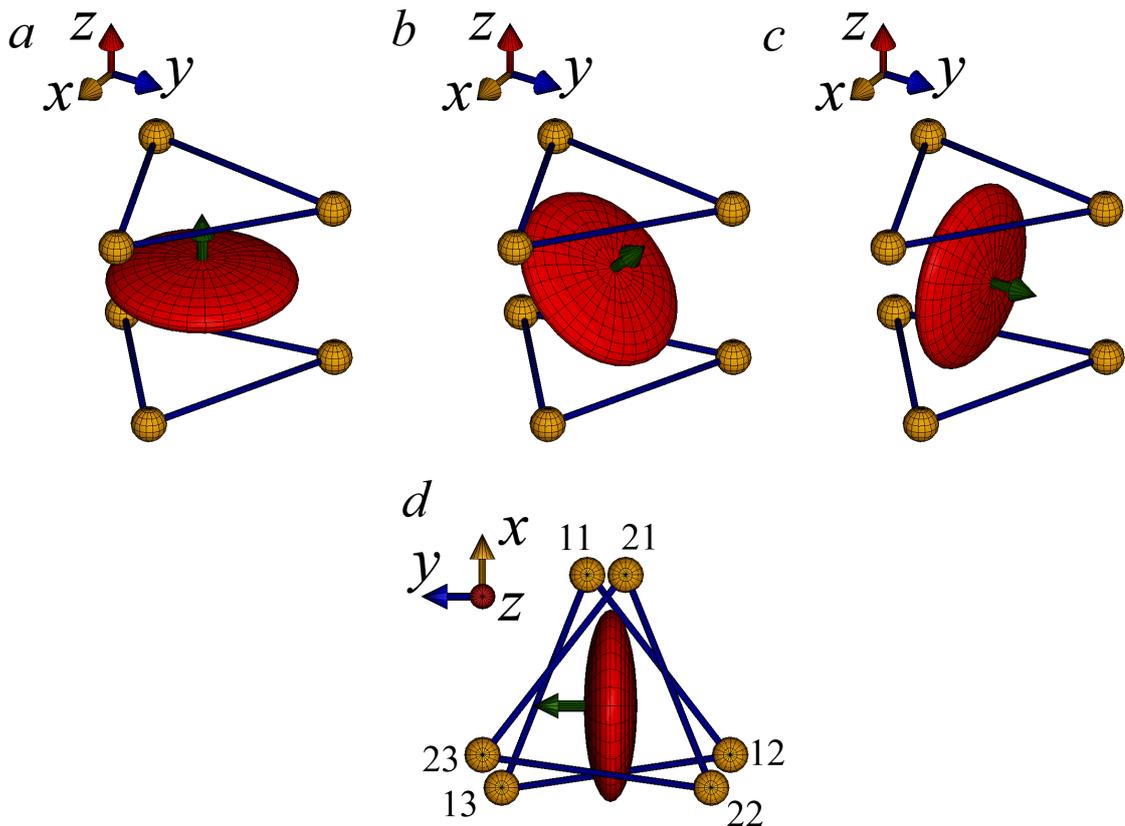


Рис. 3.8. Фазы поворота иона Ho^{3+} при намагничивании кристалла ($H \parallel y$).

Как и в случае H_x , в поле H_y магнитная восприимчивость наиболее чувствительна к искажениям кристаллической решетки в промежуточном состоянии b (Рис. 3.8b), поэтому на полевых зависимостях $\Delta M(H)$ появляется максимум (рис. 3.2a,b и рис. 3.3a,b).

Так же нами было определено, что зависимость $\Delta M(H)$ является нечетной для обеих конфигураций измерений E_x и E_y , то есть фаза принимаемого сигнала с катушки 3 (рис. 2.2) изменяется на 180° при изменении направления магнитного поля на противоположное. В обоих случаях, при H_y и H_{-y} деформация решетки приводит к изменению угла между магнитным моментом иона Ho^{3+} и направлением поля H , в результате величина намагниченности кристалла изменятся по одному и тому же закону для обоих направлений поля, но изменение намагниченности, вызванное ME_E -эффектом, отличается по знаку, так как направление магнитного момента различно. А следовательно, по знаку отличается и ЭДС, индуцируемая в съемной катушке для одной и той же фазы переменного электрического напряжения, приложенного к кристаллу, но при разных направлениях внешнего магнитного поля.

Как было показано выше, диэлектрическая проницаемость ϵ также зависит от внешнего магнитного поля H (см. рис. 3.6a и 3.6b). В рамках предложенной модели можно объяснить различие в поведении $\epsilon_x(H_y)$ и $\epsilon_y(H_y)$. При приложении внешнего поля H_y происходит поворот 4f-подоболочки иона Ho^{3+} вплоть до состояния, изображенного на рис. 3.8d. Приложение внешнего электрического поля E_y вызывает смещение иона Ho^{3+} вдоль оси y относительно кислородного окружения. В сильных магнитных полях при направлении электрического поля E_y смещению иона гольмия вдоль оси y препятствуют ионы кислорода, обозначенные на рисунке 3.8d номерами 13, 23 и 12, 22, в то время, как в размагниченном состоянии (рис. 3.8a) влияние со стороны кислородного окружения на ион гольмия существенно меньше, поэтому, по мере увеличения поля H_y , величина ϵ_y уменьшается.

Из рисунка 3.8d видно, что кислородное окружение слабо препятствует смещению иона Ho^{3+} вдоль оси x , так как электронная 4f-подоболочка находится в ”окне”, образованном ионами кислорода 13, 23 и 12, 22. Поэтому величина ε_x наоборот увеличивается по мере увеличения поля H_y .

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 3

Впервые проведены измерения ME_E -эффекта и диэлектрической проницаемости $\varepsilon(H, T)$ как функции магнитного поля и температуры для кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, кроме того проведены дополнительные измерения ME_H -эффекта в тех направлениях, в которых ранее эффект не измерялся.

Было выяснено, что магнитоэлектрический ME_E -эффект значительно отличается от обратного ему ME_H -эффекта. Так, ME_E -эффект в рассматриваемом соединении проявляется лишь при наличии одновременно внешних электрического и магнитного полей, в то время как для возникновения ME_H -эффекта достаточно приложение лишь внешнего магнитного поля.

Для объяснения полученных на монокристалле $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ результатов была предложена качественная микроскопическая модель, которая опирается на взаимодействие электронной 4f-подоболочки иона Ho^{3+} с ближайшим кислородным окружением, применяемая также и к результатам, полученным в работе Лианга с соавторами [52]. Механизм предполагает сильную спин-орбитальную связь, приводящую к изменению распределения электронной плотности 4f-подоболочки редкоземельного иона по мере намагничивания, что приводит к возникновению дополнительных электростатических сил, ответственных за магнитострикцию, ME_H - и ME_E -эффекты и магнитодиэлектрический эффект.

Для объяснения немонотонного вида зависимостей $\varepsilon(H)$ в высоких температурах и $\varepsilon(T)$ в сильных магнитных полях необходимы дополнительные исследования, что является задачей для дальнейшей работы.

Глава 4. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРОБОРАТЕ САМАРИЯ $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

В работе [48] показано, что в соединении $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ поляризация имеет несобственный характер и индуцируется антиферромагнитным упорядочением ($T_N \approx 40$ К) ионов Fe^{3+} , что указывает на сильную магнитоэлектрическую связь. На данном соединении проводились измерения величины магнитоиндуцированной поляризации $\Delta P(H)$ (ME_H -эффект) [48], так же проводилось исследование магнитодиэлектрического эффекта $\varepsilon(H)$ [50], однако до сих пор не были опубликованы измерения ME_E -эффекта, то есть измерения намагниченности как функции электрического поля $\Delta M(E)$, чему посвящена данная глава диссертационной работы.

4.1. Эксперимент

Монокристалл ферробората самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ был выращен из раствора-расплава на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [68]. Мы будем пользоваться ортогональной системой координат (x, y, z) , где x и z совпадают с кристаллографическими направлениям a и c соответственно, а направление y перпендикулярно плоскости xz . Образец для исследований вырезался в форме прямоугольной пластинки.

Для измерений ME_E -эффекта на грани yz образца наносился проводящий клей на эпоксидной основе. Прикладываемое к обкладкам образца переменное электрическое поле E за счет магнитоэлектрического эффекта (ME_E -эффект) приводит к осцилляции его намагниченности с амплитудой ΔM и частотой прикладываемого напряжения (первая гармоника), а также с частотой в два раза превышающей частоту поля E . Измеряемая величина ΔM фиксируется синхронным детектором Stanford Research Systems Model SR830 DSP Lock-in

Amplifier, который обладает возможностью измерения сигнала на нескольких гармониках. Детально ознакомиться с методикой измерения ME_E -эффекта можно в работах [64, 69].

4.2. Результаты

На рисунке 4.1 приведены результаты измерений первой гармоники ME_E -эффекта как функции магнитного поля H и амплитуды переменного электрического поля E , где красным цветом обозначены экспериментальные данные, а синим – точки, полученные линейной аппроксимацией. Нами введены обозначения $\Delta M'_{ij}$ (или $\Delta M''_{ij}$), где один штрих означает первую гармонику, а два штриха - вторую, i – направление, вдоль которого измерялась величина изменения намагниченности ΔM (направление H так же всегда совпадает с i из-за конструктивных особенностей установки), j – направление поля E . Как видно из рисунка 4.1 для возникновения ME_E -эффекта необходимо, чтобы и магнитное, и электрическое поле были отличны от нуля как для поперечного (рис.4.1a), так и для продольного (рис. 4.1b) случаев. При этом функция $\Delta M(E,H)$ линейна относительно электрического поля E , но нелинейна и немонотонна относительно магнитного поля H . Эффекты отличаются по величине и имеют максимумы в магнитных полях 6.4 и 4.2 кЭ для поперечного и продольного эффектов соответственно, максимальная величина $\Delta M'_{yx}$ примерно в два раза превосходит $\Delta M'_{xx}$.

Интересно заметить, что в случае ME_H -эффекта в районе 5 кЭ наблюдается наибольшая кривизна функции $\Delta P(H)$ [48] в то время как ME_E -эффект имеет максимум вблизи этих значений магнитного поля. Кроме того, в полях выше 10 кЭ функция $\Delta P(H)$ стремится к насыщению, в то время как ME_E -эффект практически пропадает, что соответствует установлению однородного антиферромагнитного упорядочения [48].

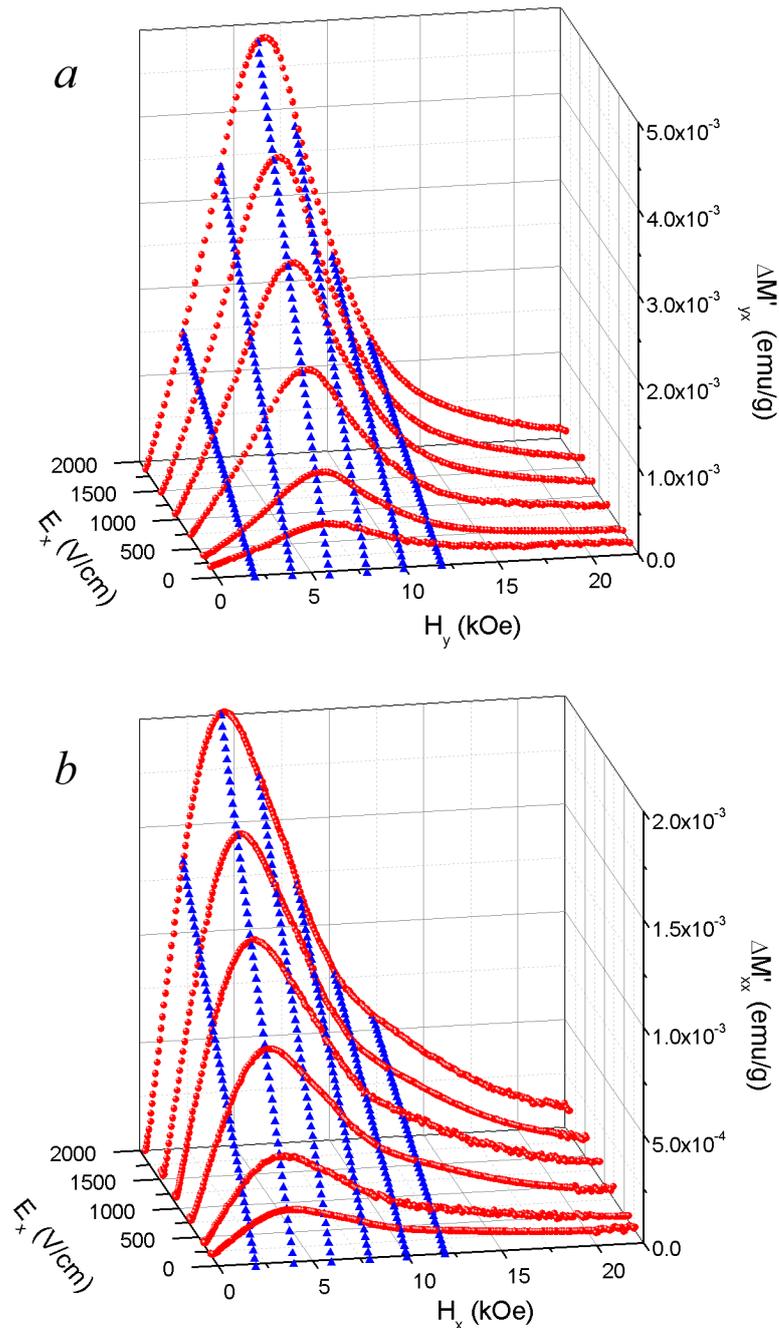


Рис. 4.1. Зависимость $\Delta M'_{yx}(E_x, H_y)$ (a) и $\Delta M'_{xx}(E_x, H_x)$ (b) при $T=4.2$ К. Кругками обозначены экспериментальные данные, а треугольниками точки, полученные линейной аппроксимацией.

На рисунке 4.2 представлены графики температурно-полевой зависимости величины магнитоэлектрической восприимчивости первой гармоники ME_E -эффекта, определенной как $\beta'_{ij} = \Delta M'_{ij}/E_j$, где красным и черным цветом обозначены экспериментальные данные, а синим – точки, полученные *spline*-

аппроксимацией. На рисунке 4.2а магнитное поле приложено вдоль направления оси y (поперечный эффект), а на рисунке 4.2б – вдоль оси x (продольный эффект). Как видно из графиков, на зависимостях $\beta'_{yx}(H_y, T)$ и $\beta'_{xx}(H_x, T)$ максимум ME_E -эффекта уменьшается и смещается в сторону слабых магнитных полей по мере увеличения температуры вплоть до фазового перехода при $T=33$ К.

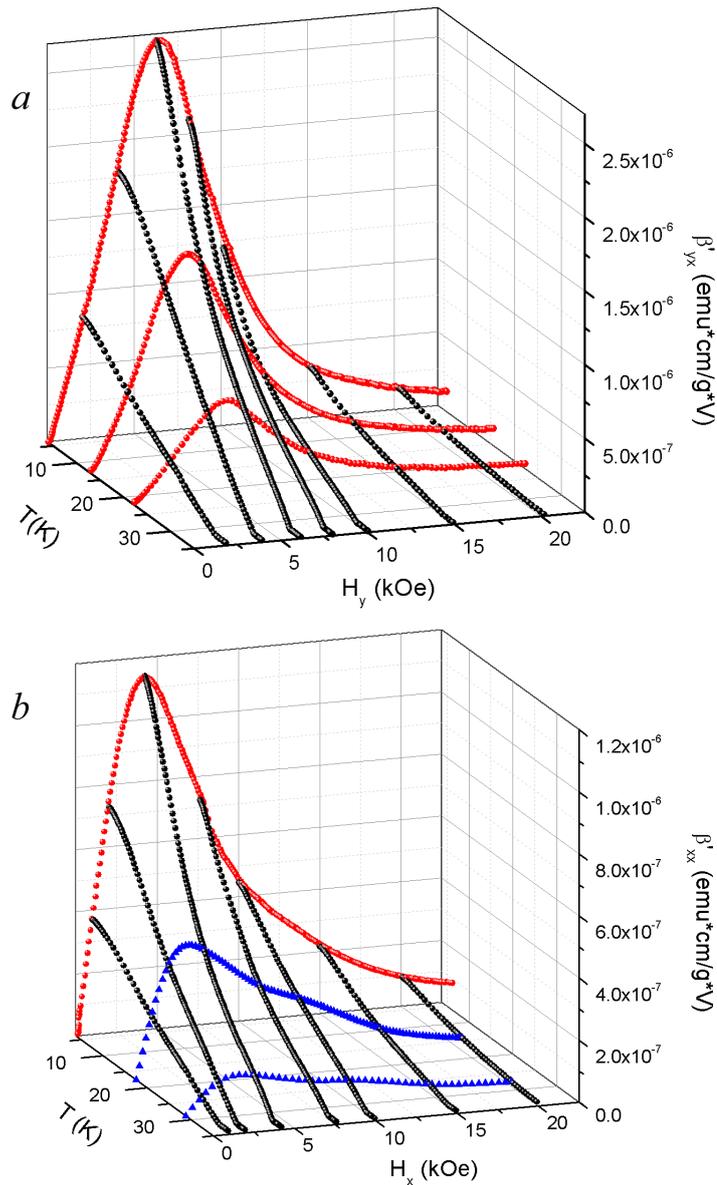


Рис. 4.2. Зависимость магнитоэлектрической восприимчивости поперечного $\beta'_{yx}(H_y, T)$ (а) и продольного $\beta'_{xx}(H_x, T)$ (б) эффектов.

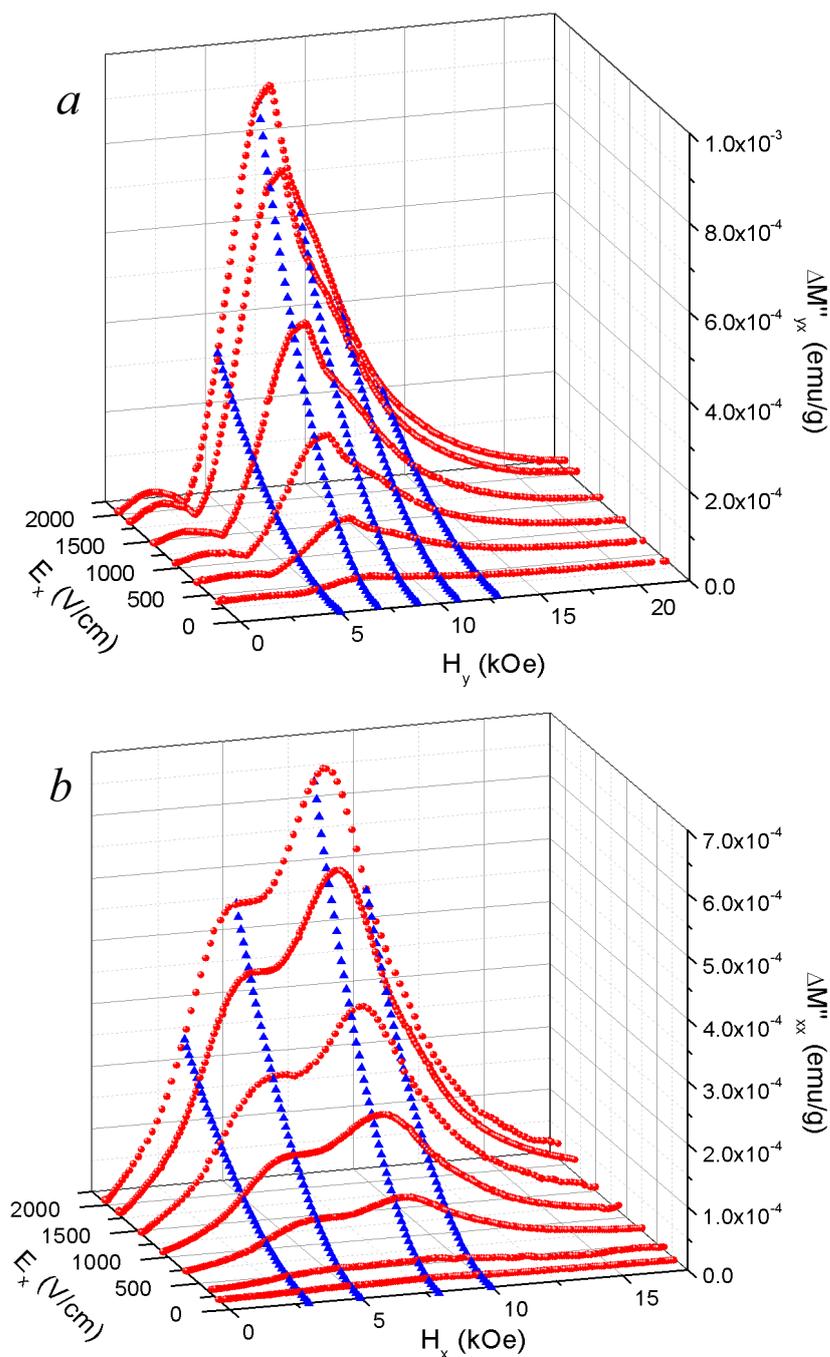


Рис. 4.3. Зависимость второй гармоники поперечного $\Delta M''_{yx}(H_y, E_x)$ (a) и продольного $\Delta M''_{xx}(H_x, E_x)$ (b) магнитоэлектрического эффектов, $T=4.2$ К.

Также на данном образце нами обнаружено изменение намагниченности $\Delta M''$ с частотой, равной удвоенной частоте возбуждающего электрического поля E . На рисунке 4.3 представлены графики зависимости второй гармоники ME_E -эффекта как функции H и E , где красным цветом обозначены экспериментальные

данные, а синим – точки, полученные аппроксимацией полиномом второй степени.

В то время, как первая гармоника ME_E -эффекта $\Delta M'$ линейна относительно амплитуды электрического поля E , сигнал второй гармоники $\Delta M''$ имеет квадратичную зависимость относительно E . Зависимость $\Delta M''$ относительно магнитного поля также усложняется.

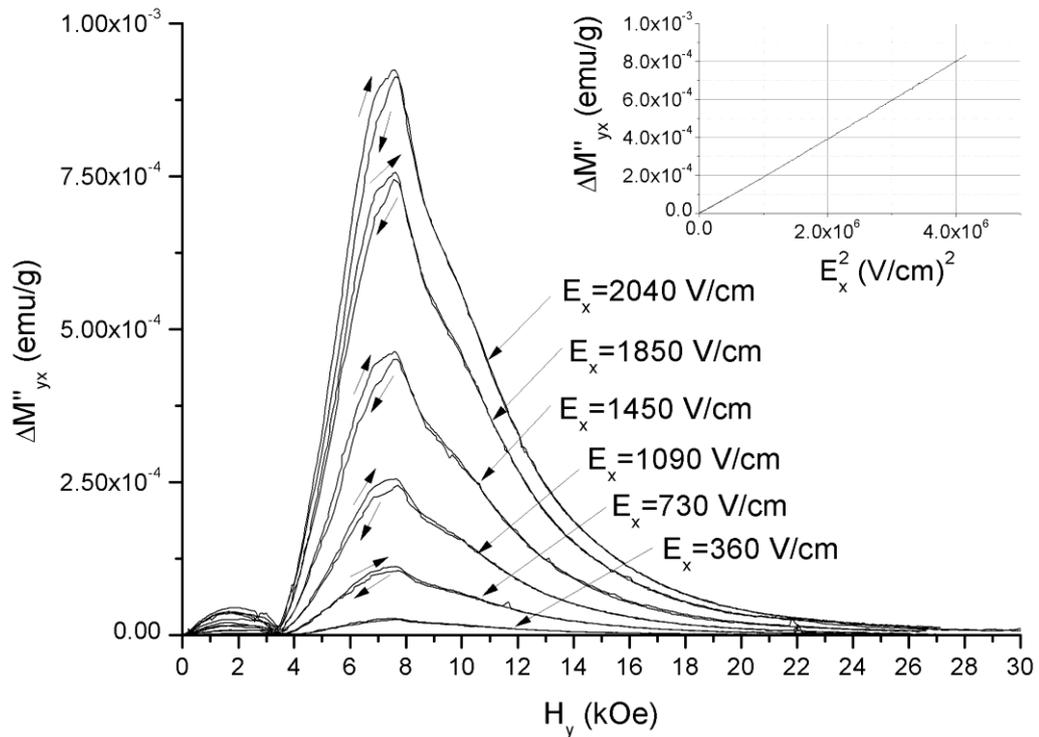


Рис. 4.4. Зависимость $\Delta M''_{yx}(H_y)$ при различных значениях амплитуды внешнего электрического поля E_x , $T=4.2$ К. На вставке показана зависимость $\Delta M''_{yx}$ как функция квадрата амплитуды внешнего электрического поля E_x при $H_y=8$ кЭ, $T=4.2$ К.

По мере увеличения магнитного поля амплитуда второй гармоники поперечного эффекта $\Delta M''_{yx}$ (рис. 4.3а) возрастает до первого максимума, который наблюдается в поле $H_y \sim 2$ кЭ, затем эффект убывает и в поле ~ 3.5 кЭ полностью пропадает. По мере дальнейшего увеличения поля величина $\Delta M''_{yx}$ снова увеличивается и достигает своего второго максимума в поле $H_y \sim 7.5$ кЭ,

затем наблюдается монотонное убывание эффекта. Если после этого начать уменьшать внешнее поле H_y , то возникнет небольшой гистерезис, показанный на рисунке 4.4.

Следует отметить, что на всех приведенных нами графиках величина ΔM имеет смысл амплитуды изменения магнитного момента, однако используемый метод измерений позволяет также наблюдать за фазой принимаемого сигнала, которая, как оказалось, зависит от магнитного поля. Например, для всех конфигураций измерений и гармоник наблюдается переключение фазы на π при изменении направления поля H на противоположное, то есть при переходе через 0, другими словами, эффект оказался нечетным по H . Кроме того, фаза второй гармоники поперечного эффекта $\Delta M''_{yx}(H_y)$ переключается также в поле $H_y \sim \pm 3.5$ кЭ (рис. 4.4). Вставка к рисунку 4.4 указывает на строгую квадратичную зависимость второй гармоники относительно электрического поля E , то есть $\Delta M'' = \beta''(H) E^2$.

В случае второй гармоники продольного эффекта $\Delta M''_{xx}$ (рис. 4.3b) также наблюдается два максимума в полях $H=5.2$ и 8.1 кЭ при $T=4.2$ К, однако переключение фазы происходит лишь в точке $H=0$. Продольный эффект так же проявляет слабый гистерезис по полю H .

Температурно-полевая зависимость магнитоэлектрической восприимчивости $\beta''(H, T)$ представлена на рисунке 4.5 для поперечного (рис. 4.5a) и продольного (рис. 4.5b) эффектов (все точки экспериментальные). Как видно из рисунка, максимумы второй гармоники ME_E -эффекта, как и в случае первой гармоники, смещаются в область слабых магнитных полей при повышении температуры. Кроме того, точка переключения фазы поперечного эффекта также смещается в область слабых полей по мере увеличения T .

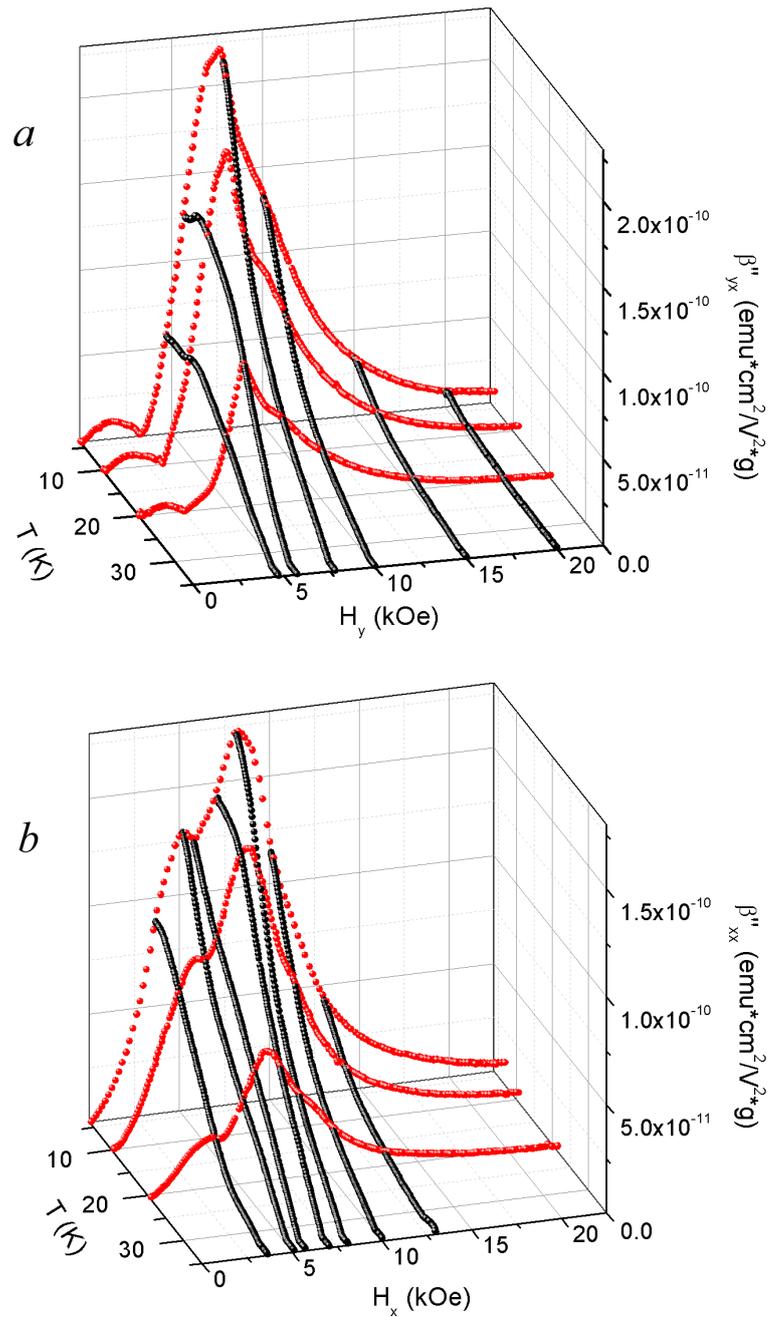


Рис. 4.5. Зависимость $\beta''_{yx}(H_y, T)$ (a) и $\beta''_{xx}(H_x, T)$ (b).

4.3. Обсуждение

Прикладываемое к кристаллу переменное электрическое поле возбуждает в нем одновременно обратный пьезоэлектрический эффект и электрострикцию. При этом, когда образец находится в постоянном магнитном поле, деформация

приводит к возникновению магнитоупругого эффекта, что приводит к изменению намагниченности. На рисунке 4.6 схематично представлена временная зависимость прикладываемого переменного электрического поля E , и магнитоэлектрический отклик первой $\Delta M'$ и второй $\Delta M''$ гармоник. Так как кристалл находится в постоянном магнитном поле H , намагниченность образца осциллирует относительно постоянного значения $M_0(H)$ с амплитудой ΔM . При этом частота первой гармоники совпадает с частотой возбуждающего поля E , а частота второй гармоники в два раза больше частоты поля E . Это означает, что эффект приводящий к возникновению осцилляций $\Delta M'$ нечетен по E , а $\Delta M''$ – четный. Согласно нашим измерениям величина $\Delta M'$ линейна относительно электрического поля E , а $\Delta M''$ имеет квадратичную зависимость, что и указывает на обусловленность ME_E -эффекта пьезоэлектрическим и электрострикционным эффектами.

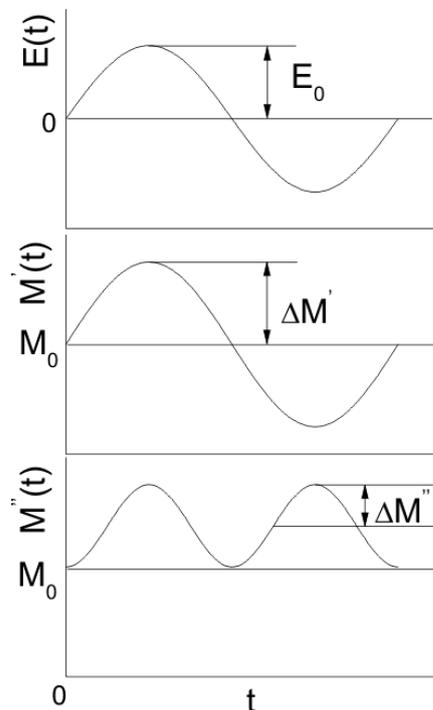


Рис. 4.6. Схематичное изображение временной зависимости $E(t)$, $\Delta M'(t)$, $\Delta M''$.

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ 4

Были впервые проведены измерения ME_E -эффекта как функции магнитного, электрического полей и температуры для кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Были отделены линейный и квадратичный вклады в изучаемый магнитоэлектрический эффект. Прикладываемое к кристаллу переменное электрическое поле возбуждает в нем одновременно пьезоэлектрический эффект и электрострикцию. Было сделано предположение, что за наличие первой гармоники ME_E -эффекта ответственен пьезоэлектрический эффект, а за наличие второй – электрострикционный. Для более качественного объяснения немонотонного вида зависимостей ME_E -эффекта необходимы дополнительные исследования, что является задачей для дальнейшей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем основные выводы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы.

1. Путем модернизации вибрационного магнитометра [58] разработана, собрана и откалибрована установка, позволяющая проводить измерения ME_E -эффекта, заключающегося в изменении магнитного момента образца при приложении внешнего электрического поля; при измерениях фиксируется амплитуда колебаний магнитного момента. Также установка позволяет проводить измерения ME_H -эффекта, который заключается в изменении поляризованности образца при приложении внешнего магнитного поля; при измерениях фиксируется заряд, стекающий с обкладок образца. Кроме того возможно проведение измерений диэлектрической проницаемости и магнитодиэлектрического эффекта. Установка позволяет проводить измерения при температурах от 4.2 до 350 К в магнитных полях до 80 кЭ. Установка также позволяет измерять магнитный момент компенсационным методом с вибрирующим образцом.

2. Впервые проведены измерения ME_E -эффекта и диэлектрической проницаемости $\epsilon(H, T)$ как функции магнитного поля и температуры для кристалла $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$, кроме того, проведены дополнительные измерения ME_H -эффекта в тех направлениях, в которых ранее эффект не измерялся.

3. Для объяснения полученных на монокристалле $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ результатов была предложена качественная микроскопическая модель, которая опирается на взаимодействие электронной 4f-подоболочки иона Ho^{3+} с ближайшим кислородным окружением, применяемая также и к результатам, полученным в работе Лианга с соавторами [52]. Механизм предполагает сильную спин-орбитальную связь, приводящую к изменению распределения электронной плотности 4f-подоболочки редкоземельного иона по мере намагничивания, что приводит к возникновению дополнительных электростатических сил,

ответственных за магнитострикцию, ME_H - и ME_E -эффекты и магнитодиэлектрический эффект.

4. Были впервые проведены измерения ME_E -эффекта как функции магнитного, электрического полей и температуры для кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Были выделены линейный и квадратичный вклады в изучаемый магнитоэлектрический эффект. Прикладываемое к кристаллу переменное электрическое поле возбуждает в нем одновременно пьезоэлектрический эффект и электрострикцию. Было сделано предположение, что за наличие первой гармоники ME_E -эффекта ответственен пьезоэлектрический эффект, а за наличие второй – электрострикционный. Для более качественного объяснения немонотонного вида зависимостей ME_E -эффекта необходимы дополнительные исследования, что является задачей для дальнейшей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия. Главный редактор А.М. Прохоров. 1983. 928 с.
2. Филиппов Д.А., Галкина Т.А., Srinivasan G. Инверсный магнитоэлектрический эффект в феррит-пьезоэлектрических структурах // Письма в ЖТФ – 2010 – том 36 – вып. 21. стр. 23-28.
3. Khabat E., Carmine V. Converse magnetoelectric experiments on a room-temperature spirally ordered hexaferrite // Phys. Rev. B – 2012 – V. 86, p. 024430.
4. Rado G.T., Folen V.J. Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence of antiferromagnetic domains // Phys. Rev. Let. – 1961 – V. 7 – №8, p. 310-311.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, Том VIII, Электродинамика сплошных сред./ Издание второе, переработанное и дополненное Е.М. Лифшицем и Л.П. Питаевским - М.: Наука, 1982. - 621 с.
6. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005 – V.38, p. R123–R152.
7. Чупис И.Е. Прогресс в изучении сегнетомагнитных кристаллов (обзор) // Физика низких температур – 2010 – том 36 – № 6, стр. 597–612.
8. Смоленский Г. А., Чупис И. Е. Сегнетомагнетики. // УФН – 1982 – том 137 – вып. 3, стр. 415-448.
9. Shcmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics. Ferroelectrics – 1994 – Vol. 162, p. 317-338.

10. Леванюк А.П., Санников Д. Г. Несобственные сегнетоэлектрики // УФН – 1974 – том 112 – вып. 4, стр. 561-589.
11. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // NATURE – 2003 – V. 426 – №6, p. 55-58.
12. Hur N., Park S., Sharma P. A., Ahn J. S., Guha S., Cheong S-W. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields // NATURE – 2004 – V. 429 – №27. p. 392-395.
13. Lawes G., Harris A. B., Kimura T., Rogado N., Cava R. J., Aharony A., Entin-Wohlman O., Yildirim T., Kenzelmann M., Broholm C., Ramirez A. P. Magnetically Driven Ferroelectric Order in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ // Phys. Rev. Let. – 2005 – V. 95, p. 087205.
14. Schmid H. On a magnetoelectric classification of materials. Int. J. Magnetism – 1973 – V. 4, p. 337-361.
15. Ascher E. Higher-order magneto-electric effects // Philosophical Magazine – 1968 – V. 17 – Issue 145, p.149-157.
16. Grimmer H. The forms of tensors describing magnetic, electric and toroidal properties // Ferroelectrics – 1994 – V. 161, p. 181-189 .
17. Rivera J.-P. On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracites // Ferroelectrics – 1994 – V. 161. p. 165- 180.
18. Астров Д.Н. О магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // ЖЭТФ – 1960 – том 38, стр. 984-985.
19. V.J. Folen, G.T. Rado, E.W. Stalder. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 // Phys. Rev. Let. – 1961 – V. 6 – №11, p. 607.

20. Зиненко В.И., Павловский М.С., Крылов А.С., Гудим И.А., Еремин Е.В. Колебательные спектры, упругие, пьезоэлектрические и магнитоэлектрические свойства кристаллов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // ЖЭТФ – 2013 – том 144 – вып. 6 (12), стр. 1174-1183.
21. Rivera J.-P., Schmid H. Linear and quadratic magnetoelectric (ME) effects in copper chlorine boracites // Journal de physique – 1988 – 49 (C8), p.C8-849-850.
22. Буш А.А., Каменцев К.Е., Мещеряков В.Ф., Фетисов Ю.К., Чашин Д.В., Фетисов Л.Ю. Низкочастотный магнитоэлектрический эффект в композитной планарной структуре галфенол–цирконат-титанат свинца // ЖТФ – 2009 – том 79 – вып. 9. стр. 71-77.
23. Zhang Y., Liu G., Li M., Li J., Zhu Y. Enhanced converse magnetoelectric effect in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -bimorph/metglas laminated composite // Journal of Alloys and Compounds – 2015 – V. 641, p. 188–191.
24. Fetisov Y.K., Petrov V.M., Srinivasan G. Inverse magnetoelectric effects in a ferromagnetic–piezoelectric layered structure // J. Mater. Research – 2007 – V. 22 – № 8, p. 2074–2080.
25. Shuxiang Dong, Li J.F., Viehland D. A strong magnetoelectric voltage gain effect in magnetostrictive-piezoelectric composite // Appl. Phys. Lett. – 2004 – V. 85 – №16, p. 3534-3536.
26. Ebnabbasi K., Vittoria C., Widom A. Converse magnetoelectric experiments on a room-temperature spirally ordered hexaferrite. Phys. Rev. B – 2012 – V.86, p. 024430.
27. Kitagawa Y., Hiraoka Y., Honda T., Ishikura T., Nakamura H., Kimura T. Low-field magnetoelectric effect at room temperature // Nature Materials – 2010 – V. 9, p. 797-802.

28. Bibes M., Barthelemy A. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory // Nature materials – 2008 – V. 7, p. 425-426.
29. Hamann-Borrero J. E., Philipp M., Kataeva O., Zimmermann M. V., Geck J., Klingeler R., Vasiliev A., Bezmaternykh L., Buchner B., Hess C. Nonresonant x-ray magnetic scattering on rare-earth iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Phys Rev. B – 2010 – V. 82, p. 094411.
30. H. Mo, C. S. Nelson, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov. Magnetic structure of the field-induced multiferroic $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Phys. Rev. B – 2008 – V. 78, p. 214407.
31. Stanislavchuk T.N., Chukalina E.P., Popova M.N., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. Investigation of the iron borates $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by the method of Er^{3+} spectroscopic probe // Phys. Let. A – 2007 – V. 368, p. 408–411.
32. Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н., Кувардин А.В., Попова Е.А. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ – 2006 – том 83 – вып. 11, стр. 600-605.
33. Fausti D., Nugroho A.A., Paul H.M. van Loosdrecht, Klimin S.A., Popova M.N., Bezmaternykh L.N. Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Phys. Rev. B – 2006 – V. 74, p. 024403.
34. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., Wakeshima M., Alemib A. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm-Ho}$) // Journal of Solid State Chemistry – 2003 – V. 172, p. 438–445.
35. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A., Petrakovskii G, Temerov V., Gudim I., Szymczak R. Magnetic structure in iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$): a

- neutron diffraction and magnetization study // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2008 – V. 20, p. 365209.
36. Ritter C., Balaev A., Vorotynov A., Petrakovskii G., Velikanov D., Temerov V., Gudim I. Magnetic structure, magnetic interactions and metamagnetism in terbium iron borate $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$: a neutron diffraction and magnetization study // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2007 – V. 19, p. 196227.
 37. Usui T., Tanaka Y., Nakajima H., Taguchi M., Chainani A., Oura M., Shin S., Katayama N., Sawa H., Wakabayashi Y., Kimura T. Observation of quadrupole helix chirality and its domain structure in $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *NATURE MATERIALS* – 2014 – V. 13, p. 611-618.
 38. Ritter C., Pankrats A., Gudim I., Vorotynov A. Magnetic structure of iron borate $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$: A neutron diffraction study // *Journal of Physics: Conference Series* – 2012 – V. 340, p. 012065.
 39. Ritter C., Vorotynov A., Pankrats A., Petrakovskii G., Temerov V., Gudim I., Szymczak R. Magnetic structure in iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Er, Pr): a neutron diffraction and magnetization study // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2010 – V. 22, p. 206002.
 40. Dyakonov V.P., Szymczak R., Prokhorov A.D., Zubov E., Prokhorov A.A., Petrakovskii G., Bezmaternikh L., Berkowski M., Varyukhin V., Szymczak H. Magnetic and EPR studies of the $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal // *Eur. Phys. J. B* – 2010 – V. 78, p. 291–298.
 41. Boldyrev K.N., Stanislavchuk T.N., Klimin S.A., Popova M.N., Bezmaternykh L.N. Terahertz spectroscopy of multiferroic $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Phys. Let. A* – 2012 – V. 376, p. 2562–2564.
 42. Chaudhury R.P., Yen F., Lorenz B., Sun Y.Y., Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Chu C.W. Magnetoelectric effect and spontaneous

- polarization in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Phys. Rev. B* – 2009 – V.80, p. 104424.
43. Ritter C., Pankrats A., Gudim I., Vorotynov A. Determination of the magnetic structure of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by neutron diffraction: comparison with other $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ iron borates // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2012 – V. 24, p. 386002.
44. Klimin S. A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrechta P.H.M., Palstra T.T.M. Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Acta Cryst.* – 2005 – V. B61, p. 481–485.
45. Levitin R.Z., Popova E.A., Chtsherbov R.M., Vasiliev A.N., Popova M.N., Chukalina E.P., Klimin S.A., van Loosdrecht P.H.M., Fausti D., Bezmaternykh L.N. Cascade of Phase Transitions in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. // *JETP Letters* – 2004 – V. 79 – №9, p. 423–426.
46. Панкрац А.И., Петраковский Г.А., Безматерных Л.Н., Баяков О.А. Антиферромагнитный резонанс и фазовые диаграммы гадолиниевого ферробората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *ЖЭТФ* – 2004 – том 126 – вып. 4(10), стр. 887-897.
47. Balaev A.D., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Temerov V.L., Ovchinnikov S.G., Kharlamova S.A. Magnetic properties of trigonal $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2003 – 258-259, p. 532–534.
48. Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Звездин А.К., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Гудим И.А. Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *ЖЭТФ* – 2010 – том 138 – вып. 2 (8), стр. 226-230.

49. Демидов А.А., Волков Д.В., Гудим И.А., Еремин Е.В., Темеров В.Л. Магнитные свойства редкоземельного ферробората $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // ЖЭТФ – 2013 – том 143 – вып. 5, стр. 922-928.
50. Мухин А.А., Воробьев Г.П., Иванов В.Ю., Кадомцева А.М., Нарижная А.С., Кузьменко А.М., Попов Ю.Ф., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. Гигантский магнитодиэлектрический эффект в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ – 2011 – том 93 – вып. 5, с. 305-311.
51. Попова М.Н., Чукалина Е.П., Малкин Б.З., Ерофеев Д.А., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. Исследование кристаллического поля и обменных взаимодействий в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – ЖЭТФ – 2014 – том 145 – вып. 1, стр. 128-142.
52. Liang K.-C., Chaudhury R. P., Lorenz B., Sun Y.Y., Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Chu C.W. Giant magnetoelectric effect in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // Phys. Rev. B – 2011 – V. 83, p. 180417(R).
53. Бегунов А.И., Демидов А.А., Гудим И.А., Еремин Е.В. Особенности магнитных и магнитоэлектрических свойств $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма в ЖЭТФ – 2013 – том 97 – вып. 9, с. 611-618.
54. Rado G.T. Observation and possible mechanism of magnetoelectric effects in a ferromagnet // Phys. Rev. Let. – 1964 – Vol. 13 – №10, p. 335-337.
55. Zapf V.S., Kenzelmann M., Wolff-Fabris F., Balakirev F., Chen Y. Magnetically induced electric polarization in an organometallic magnet // Phys. Rev. B – 2010 – V. 82, p. 060402(R).
56. Cheong S.-W., Mostovoy M. Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity // NATURE MATERIALS – 2007 – V. 6, p. 13-20.
57. Kita E. DC magnetoelectric effect measurements by a SQUID magnetometer // Ferroelectrics – 1994 – V. 162, p. 397-400.

58. Балаев А.Д., Бояршинов Ю.В., Карпенко М.М., Хрусталеv Б.П. Автоматизированный магнетометр со сверхпроводящим соленоидом // ПТЭ – 1985 – том. 3, стр. 167-168.
59. Schmid H. Magnetolectric Effects in Insulating magnetic materials. Introduction to complex mediums for optics and electromagnetics, edited by W. S. Wiegelhofer and A. Lakhtakia (SPIE Press, Bellingham, Washington, 2003), p. 167-195.
60. Joubert J.-C., White W. B., Roy R. Synthesis and crystallographic data of some rare earth-iron borates // J. Appl. Cryst – 1968 – V. 1, pp. 318-319.
61. Campa J. A., Cascales C., Gutierrez-Puebla E., Monge M.A., Rasines I., Ruiz-Valero C. Crystal structure, magnetic order, and vibrational behavior in iron rare-earth borates // Chem. Mater – 1997 – V. 9, p. 237-240.
62. Neogy D., Chattopadhyay K.N., Chakrabarti P.K., Sen H., Wanklyn B.M. Magnetic behavior of Ho³⁺ in HoAl₃(BO₃)₄ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 1996 – V. 154, p. 127-132.
63. Chaudhury R.P., Lorenz B., Sun Y.Y., Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Chu C.W. Magnetolectricity and magnetostriction due to the rare-earth moment in TmAl₃(BO₃)₄ // Phys. Rev. B – 2010 – V. 81, p. 220402(R).
64. Балаев А.Д., Фрейдман А.Л. Реализация метода измерения ME_E -эффекта Астрова на базе вибрационного магнитометра // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2014 – №1, с. 20-23.
65. М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Перевод с англ. под редакцией В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. - М.: Мир. 1981. 736 стр.

66. Wietstruk M., Melnikov A., Stamm Ch., Kachel T., Pontius N., Sultan M., Gahl C., Weinelt M., Durr H.A., Bovensiepen U. Hot-electron-driven enhancement of spin-lattice coupling in Gd and Tb 4f ferromagnets observed by femtosecond X-Ray magnetic circular dichroism // Phys. Rev. Lett. – 2011 – V. 106, p. 127401.
67. НИКИТИН С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. - М.: Изд-во МГУ, 1989. - 248 с.
68. Chukalina E.P., Popova M.N., Bezmaternykh L.N., Gudim. I.A. Spectroscopic study of the magnetic ordering in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Phys. Lett. A – 2010 – V. 374, p. 1790-1792.
69. Freydmann A.L., Balaev A.D., Dubrovskiy A.A., Eremin E.V., Temerov V.L., Gudim I.A. Direct and inverse magnetoelectric effects in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal // J. Appl. Phys. – 2014 – V. 115, p. 174103.