

*На правах рукописи*



ФРЕЙДМАН АЛЕКСАНДР ЛЕОНИДОВИЧ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО  
МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ**

**$\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  И  $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель** *Шайхутдинов Кирилл Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент*

**Официальные оппоненты:** *Мирмельштейн Алексей Владиславович, доктор физико-математических наук, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ» им. академика Забабахина, г. Снежинск, главный научный сотрудник Отделения экспериментальной физики*

*Гойхман Александр Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент, БФУ им. И.Канта, г. Калининград, директор НОЦ «Функциональные наноматериалы»*

**Ведущая организация** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского Казанского научного центра Российской академии наук*

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 по защитам диссертаций при ФГБУН Институте физики им Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Автореферат разослан “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физ. – мат. наук \_\_\_\_\_



Втюрин А.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **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  $\Delta P$  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  $\Delta M$  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**

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  $\epsilon$  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 работы**

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  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . 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  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , которая дает новый толчок к пониманию ключевых моментов поиска соединений с большими значениями эффектов при высоких 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  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  были проведены комплексные измерения магнитодиэлектрического,  $ME_E$ - и  $ME_H$ -эффектов, а также магнитные измерения, используя один и тот же кристалл. Соединение  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  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  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . 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  $SmFe_3(BO_3)_4$ . 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  $SmFe_3(BO_3)_4$  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.

### **Степень достоверности**

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.

### **Апробация результатов**

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  $HoAl_3(BO_3)_4$  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  $HoAl_3(BO_3)_4$ .// Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 29 June – 3 July 2014, Moscow, Russia.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** приведен обзор работ посвященных:

- а) феноменологическому подходу, к рассмотрению магнитоэлектрических эффектов, а также эффектов связанных с ним;
- б) методикам измерения магнитоэлектрического эффекта, рассмотрены принципиальные схемы измерения  $ME_H$ - и  $ME_E$ -эффекта;
- в) исследованию оксиборатов. Рассмотрены особенности влияния редкоземельного элемента на свойства ферроборатов, основной упор сделан на ферроборат самария  $SmFe_3(BO_3)_4$ . Также проведен обзор работ по соединению  $HoAl_3(BO_3)_4$ .

**Вторая глава** посвящена разработке экспериментальной установки для проведения измерений магнитоэлектрического  $ME_E$ - и  $ME_H$ - эффектов. Установка была собрана путем модернизации вибрационного магнитометра [1].

Для реализации измерений  $ME_H$ - и  $ME_E$ -эффектов нами были выбраны классические схемы, представленные на рисунках 1а и 1б, соответственно. Измерение  $ME_H$ -эффекта (эффект изменения поляризации  $\Delta P$  при изменении внешнего магнитного поля  $H$  и/или температуры  $T$ ,  $\Delta P(T, H)$ ) является основным методом характеристики магнитоэлектрических свойств в публикуемых работах, что обусловлено простотой реализации таких измерений. Суть метода заключается в измерении заряда  $q$ , индуцируемого на поверхности образца за счет  $ME_H$ -эффекта. На образец 1 (рис. 1а) 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, зная габариты образца легко найти изменение его поляризованности за счет  $ME_H$ -эффекта. Таким образом, с помощью данной схемы можно измерять зависимости  $\Delta P(H)$ , а также температурные зависимости, если экспериментальная установка включает оборудование для температурного контроля.



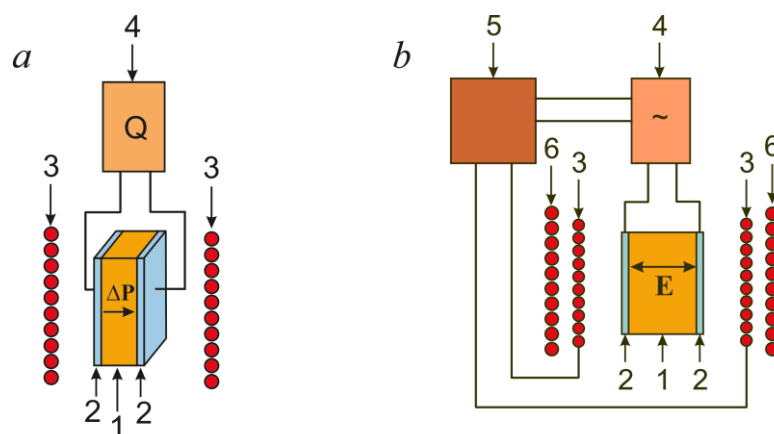


Рис. 1. Принципиальная схема измерений  $ME_H$ - (a) и  $ME_E$ -эффекта (b).

$ME_E$ -эффект, как метод исследования магнитоэлектрических материалов, не получил большого распространения, так как реализация его измерений предполагает некоторые сложности, связанные с отсутствием готового промышленного оборудования и необходимостью калибровки измерительной установки. Для измерения  $ME_E$ -эффекта мы использовали метод предложенный Астровым [2]. Суть его заключается в следующем: при воздействии на магнитоэлектрический материал осциллирующим электрическим полем его магнитный момент также осциллирует. Если поместить образец в съемную катушку, возможно измерение амплитуды колебаний магнитного момента образца посредством измерения ЭДС, индуцированной в ней. Этот метод не является прямым и требует калибровки. В нашей экспериментальной установке образец 1 (рис. 1b) с нанесенными на него обкладками 2 помещается в съемную катушку 3. 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. Соленоид 6 служит для создания постоянного магнитного поля. Калибровка установки в  $ME_E$ -режиме измерений подробно описана в диссертационной работе.

Также нами была сделана специальная вставка для измерения диэлектрической проницаемости 4-х зондовым методом для измерения

магнитодиэлектрического эффекта, который заключается в зависимости диэлектрической проницаемости образца от внешнего магнитного поля  $\varepsilon(H)$ .

Установка позволяет проводить измерения следующих величин:

- а) намагниченность как функция электрического и магнитного полей  $\Delta M(E, H, T)$ , а также температуры ( $ME_E$ -эффект);
- б) поляризация как функция магнитного поля и температуры  $\Delta P(H, T)$  ( $ME_H$ -эффект);
- в) диэлектрическая проницаемость, как функция магнитного поля и температуры  $\varepsilon(H, T)$  (магнитодиэлектрический эффект);
- г) намагниченность как функция магнитного поля и температуры  $M(H, T)$  (режим вибрационного магнитометра).

Доступный диапазон магнитных полей ограничен возможностями соленоида и составляет  $\pm 80$  кЭ, температура может меняться от 4.2 К до 350 К.

**Третья глава** посвящена исследованию монокристалла  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ . Выбор этого соединения в качестве объекта исследования обусловлен тем, что в нем проявляется гигантский магнитоэлектрический эффект [3], при этом данное соединение нельзя причислить к классу мультиферроиков, так как в нем нет ни магнитного, ни сегнетоэлектрического упорядочения. Кристаллы обладают пространственной группой симметрии  $R32$ , которая запрещает пироэлектричество, но разрешает пьезоэлектрический эффект.

В работе используется ортогональная система координат  $xuz$ :  $x \parallel a$ ,  $z \parallel c$ ,  $y \perp ac$ , где  $a$  – кристаллографическая ось второго порядка,  $c$  – кристаллографическая ось третьего порядка.

На данных образцах нами проведены магнитные измерения  $M(H, T)$ , измерения  $ME_H$ -  $\Delta P(H, T)$  и  $ME_E$ -эффекта  $\Delta M(E, H, T)$ , а также измерения магнитодиэлектрического эффекта  $\varepsilon(H, T)$ .

При проведении измерений  $ME_E$ -эффекта магнитное поле прикладывалось вдоль направления  $y$  (амплитуда колебаний магнитного момента также измерялась вдоль  $y$ ), а электрическое поле прикладывалось вдоль направлений  $x$  и  $z$ . Графики, отражающие результаты измерений изображены на рисунке 2. Как

оказалось  $ME_E$ -эффект имеет значительные отличия от обратного ему  $ME_H$ -эффекта [3]. Так, например, для возникновения  $ME_E$ -эффекта необходимо наличие одновременно и электрического и магнитного полей, в то время как  $ME_H$ -эффект проявляется в магнитном поле без приложения электрического поля [3].

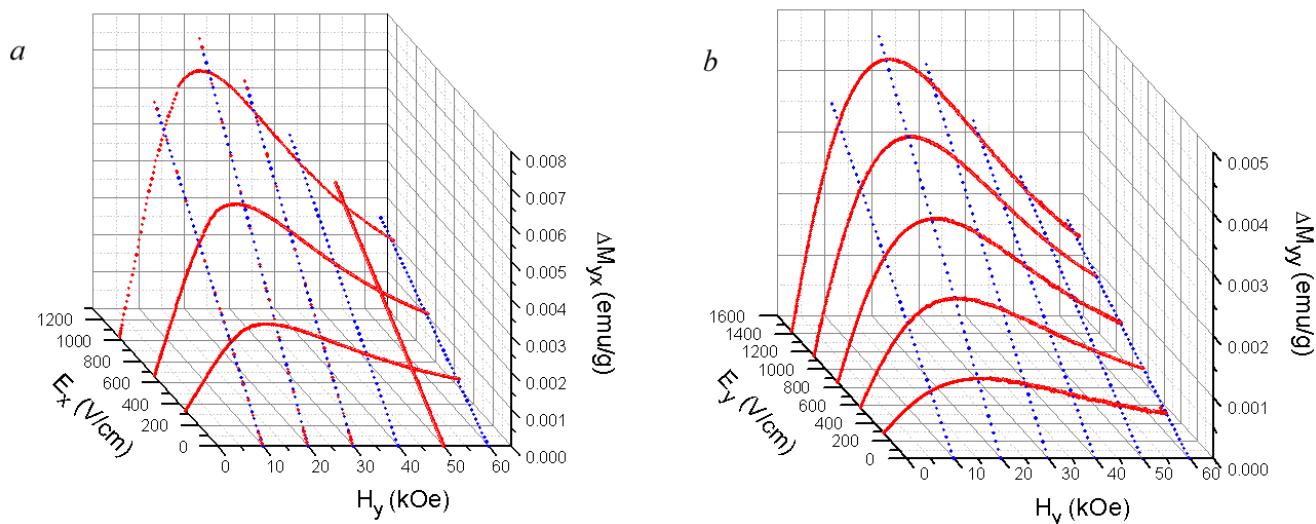


Рис. 2. Зависимость амплитуды колебаний магнитного момента от электрического и магнитного полей для поперечного и продольного эффекта  $\Delta M_{yx}(E_x, H_y)$  (a) и  $\Delta M_{yy}(E_y, H_y)$  (b), соответственно, при температуре  $T=4.2$  К.

$ME_E$ -эффект оказался строго линейным относительно электрического поля, но нелинейным и немонотонным относительно магнитного поля. На рисунке 2 красным цветом обозначены экспериментальные данные, а синим – точки, полученные линейной аппроксимацией, и как видно линейная зависимость точно описывает поведение  $ME_E$ -эффекта относительно электрического поля. В магнитном поле порядка 20 кЭ наблюдается максимум магнитоэлектрического эффекта для поперечной и продольной конфигурации измерений.

Полученные данные поддаются обоснованию с точки зрения феноменологического подхода к описанию магнитоэлектрических явлений. Младший по степеням разложения член, ответственный за  $ME_H$ -эффект имеет вид  $\Delta P(E, H) = \beta_{ijk} H_j H_k$ , откуда видно, что эффект возможен при отсутствии электрического поля, что связано с пьезоэлектричеством, разрешенным группой

R32. В то же время видно, что поляризация имеет квадратичную зависимость по магнитному полю, что согласуется с экспериментом в слабых магнитных полях до 10 кЭ [3]. Младший член, отвечающий за  $ME_E$ -эффект, имеет вид  $\Delta M(E, H) = \beta_{ijk} H_j E_i$ , что согласуется с условием отличия от нуля одновременно электрического и магнитного полей, последнее обусловлено запретом пьезомагнитного эффекта в данном кристалле. Кроме того, линейная зависимость от магнитного поля также наблюдается в эксперименте в слабых магнитных полях, а линейная зависимость  $ME_E$ -эффекта от электрического поля выполняется на всем диапазоне электрических полей. Для полного описания магнитоэлектрических эффектов необходимо рассматривать члены разложения термодинамического потенциала более высоких степеней.

Нами было замечено, что максимум магнитоэлектрического  $ME_E$ -эффекта хорошо коррелирует с максимумом производной  $ME_H$ -эффекта по магнитному полю. Другими словами, магнитоэлектрические восприимчивости  $\alpha = d(\Delta P(H, T))/dH$  и  $\beta = d(\Delta M(E, H, T))/dE$  коррелируют между собой, однако, эта корреляция ухудшается по мере увеличения температуры (рис. 3).

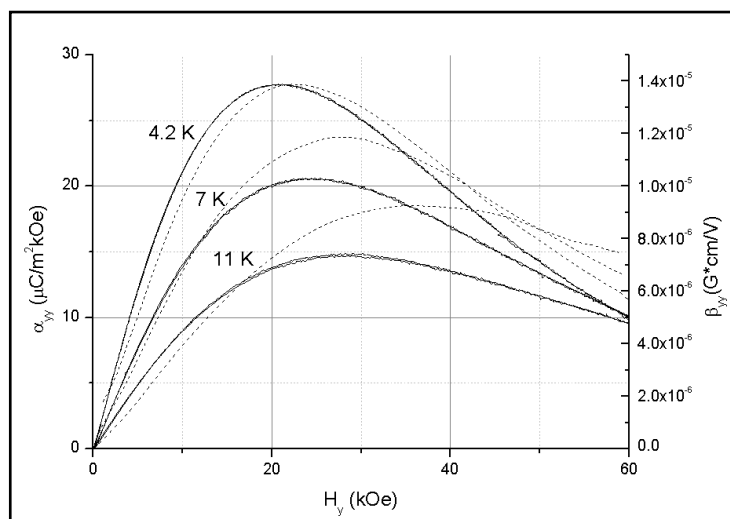


Рис. 3. Полевые зависимости магнитоэлектрических восприимчивостей  $ME_H$ -эффекта  $\alpha_{yy}(H)$  (пунктирная линия) и  $ME_E$ -эффекта  $\beta_{yy}(H)$  (сплошная линия) при различных температурах.

Измерение температурных зависимостей магнитоэлектрической восприимчивости  $\beta(H, T)$  показали, что максимум  $ME_E$ -эффекта смещается в область сильных магнитных полей по мере увеличения температуры. Последнее объясняется увеличением влияния температурных флуктуаций на направление магнитного момента иона  $\text{Ho}^{3+}$  по мере увеличения температуры.

Измерения диэлектрической проницаемости показали, что магнитоэлектрический эффект обладает анизотропией. При проведении эксперимента магнитное поле прикладывалось вдоль направления  $y$ , а диэлектрическая проницаемость измерялась вдоль направлений  $x$  и  $y$ , результаты эксперимента показаны на рисунке 4.

Как видно из рисунка по мере увеличения магнитного поля  $H_y$  диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_x$  возрастает, в то время как  $\epsilon_y$  проявляет обратную зависимость и уменьшает свое значение по мере увеличения внешнего магнитного поля.

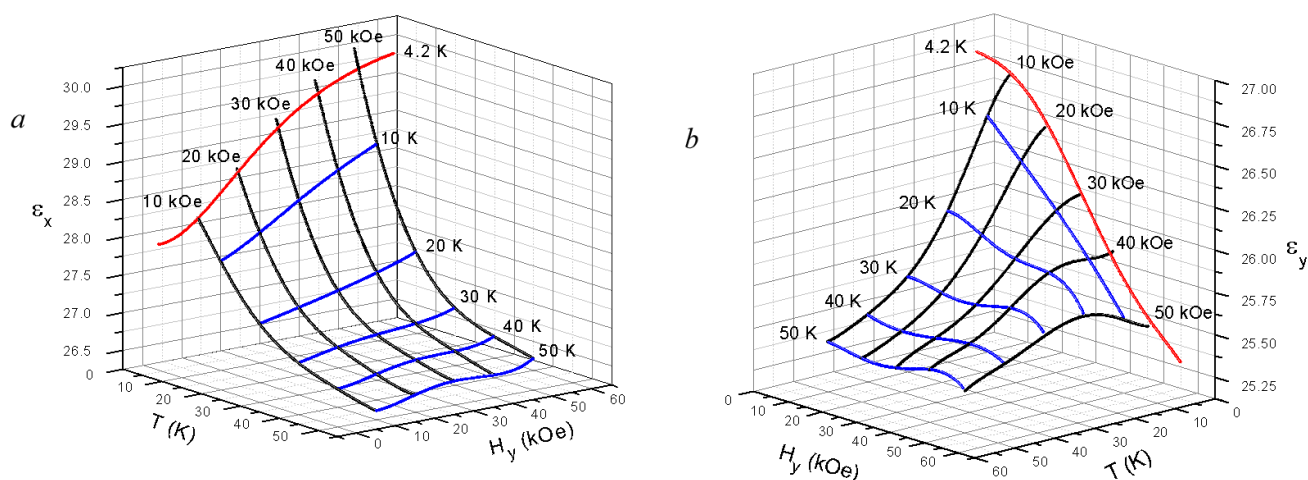


Рис. 4. Температурно-полевая зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_x(H_y, T)$  (a) и  $\epsilon_y(H_y, T)$  (b), измеренная на частоте  $f=2$  кГц.

Для объяснения полученных результатов была предложена качественная микроскопическая модель, которая опирается на взаимодействие электронной 4f-подоболочки иона  $\text{Ho}^{3+}$  с ближайшим кислородным окружением. 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 магнитоэлектрический эффект.

Для 4f-переходных 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  $\text{Ho}^{3+}$  электронную плотность можно представить в виде сплюснутого вдоль оси квантования эллипсоида вращения [4, 5]. Благодаря этому кристалл  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  обладает одноосной анизотропией магнитных свойств.

В кристалле все ионы гольмия находятся в эквивалентных позициях и окружены немного скрученной кислородной призмой с треугольным основанием. На рисунке 5 схематично изображена электронная плотность 4f-подоболочки иона  $\text{Ho}^{3+}$ , представленная сплюснутым эллипсоидом вращения, и его ближайшее кислородное окружение. В отсутствие внешнего магнитного поля 4f-подоболочка иона гольмия принимает такое положение, которое соответствует наименьшему перекрытию с оболочками ионов кислорода, как изображено на рисунке 5а, откуда видно, что в этом случае магнитный момент направлен вдоль оси  $z$ .

При наложении внешнего магнитного поля  $H_z$  магнитные моменты ионов  $\text{Ho}^{3+}$  поворачиваются. По мере вращения магнитных моментов, в кристалле возникают дополнительные электростатические силы, связанные с изменением перекрытия электронной 4f-подоболочки и электронных оболочек кислородного окружения иона  $\text{Ho}^{3+}$ , что определяет магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства этого соединения.

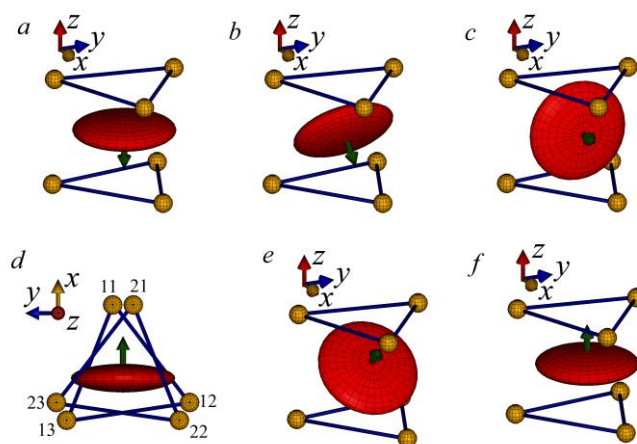


Рис. 5. Фазы поворота иона  $\text{Ho}^{3+}$  при намагничивании кристалла ( $H \parallel z$ ).

На основе предложенного механизма в диссертации, качественно объяснено сложное поведение магнитострикции  $\lambda_x(H_z)$  [3], отличие знаков продольного и поперечного  $ME_H$ -эффектов, наличие максимума в зависимости  $ME_E$ -эффекта от внешнего магнитного поля, а также обнаруженные особенности зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(H)$  от магнитного поля.

**Четвертая глава** посвящена исследованию монокристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Выбор этого соединения в качестве объекта исследования обусловлен тем, что в нем проявляется гигантский магнитодиэлектрический эффект [6].

На соединении  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  нами проведены измерения  $ME_E$ -эффекта, которые показали некоторые отличия от магнитоэлектрического эффекта в алюмоборате гольмия. В последнем редкоземельная подсистема является единственной магнитной подсистемой, в отличие от ферроборатов, где присутствует антиферромагнитная подсистема железа, кроме того антиферромагнитное упорядочение также индуцирует и сегнетоэлектрическое упорядочение в ферроборатах.

Общий вид магнитоэлектрического эффекта в  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  схож с эффектом в  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ; эффект также имеет максимум по магнитному полю и линейно зависит от величины внешнего электрического поля. Однако, максимум магнитоэлектрического эффекта наблюдается в меньших магнитных полях. Последнее обусловлено тем, что в ферроборате самария величина поля  $\sim 10$  кЭ

соответствует полю однодоменного антиферромагнитного упорядочения. Соединение  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  обладает легкоплоскостной анизотропией и вектора антиферромагнетизма лежат в плоскости  $xy$  кристалла, при этом в базисной плоскости лежит три оси второго порядка. Ввиду последнего, при антиферромагнитном упорядочении возможно образование трех типов доменов, вектора антиферромагнетизма которых лежат под углами  $120^\circ$  по отношению друг к другу. Приложение внешнего магнитного поля в базисной плоскости приводит к повороту векторов антиферромагнетизма перпендикулярно полю и образованию однодоменной антиферромагнитной структуры. Магнитные моменты ионов  $\text{Sm}^{3+}$  коллинеарны моментам ионов железа и также испытывают поворот во внешнем магнитном поле, будучи подмагниченными со стороны подсистемы железа. Влияние внешнего магнитного поля на редкоземельную подсистему относительно слабо ввиду аномально малого значения  $g$ -фактора иона  $\text{Sm}^{3+}$  в основном состоянии. Таким образом, процесс намагничивания подсистемы  $\text{Sm}^{3+}$  ограничен полем 10 кЭ и дальнейшее изменение магнитного состояния редкоземельной подсистемы возможно лишь в значительно больших магнитных полях  $\sim 300$  кЭ по оценкам [7]. Благодаря последнему, положение максимума магнитоэлектрического эффекта в  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  смещено в сторону слабых магнитных полей по сравнению с  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , где антиферромагнитных порядок отсутствует.

Еще одно отличие в поведении самариевого ферробората от гольмиевого алюмобората заключается в том, что по мере увеличения температуры максимум магнитоэлектрического эффекта смещается в сторону слабых магнитных полей, когда в  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  наблюдалась обратная зависимость. Это, по всей видимости, обусловлено уменьшением влияния подсистемы железа на редкоземельную подсистему по мере увеличения температуры.

Однако, главная особенность  $ME_E$ -эффекта в самариевом ферроборате заключается в том, что помимо описанного выше эффекта нами была зафиксирована еще одна составляющая  $ME_E$ -эффекта, которая не наблюдалась в алюмоборате гольмия. Нами был зафиксирован магнитоэлектрический отклик на



частоте в два раза превышающей частоту прикладываемого электрического поля (вторая гармоника). Графики полученных зависимостей изображены на рисунке 6.

Как видно из графиков, при поперечной конфигурации измерений наблюдается два максимума по магнитному полю, первый в районе 2 кЭ, а второй в поле  $H \sim 8$  кЭ ( $T=4.2$  К). Продольный эффект также имеет два максимума, но первый из них не так ярко выражен и смещен в сторону больших магнитных полей ( $H \sim 5$  кЭ). Вторая гармоника  $ME_E$ -эффекта оказалась строго квадратичной функцией электрического поля, что и объясняет проявление ее на удвоенной частоте, т.к.  $\sin^2(\omega t) = 0.5 - 0.5 \cdot \cos(2\omega t)$ . Измерения температурной зависимости второй гармоники показали, что, как и в случае первой гармоники, максимумы  $ME_E$ -эффекта смещаются в область слабых магнитных полей по мере увеличения температуры, эффект пропадает выше температуры антиферромагнитного упорядочения  $T_N=33$  К.

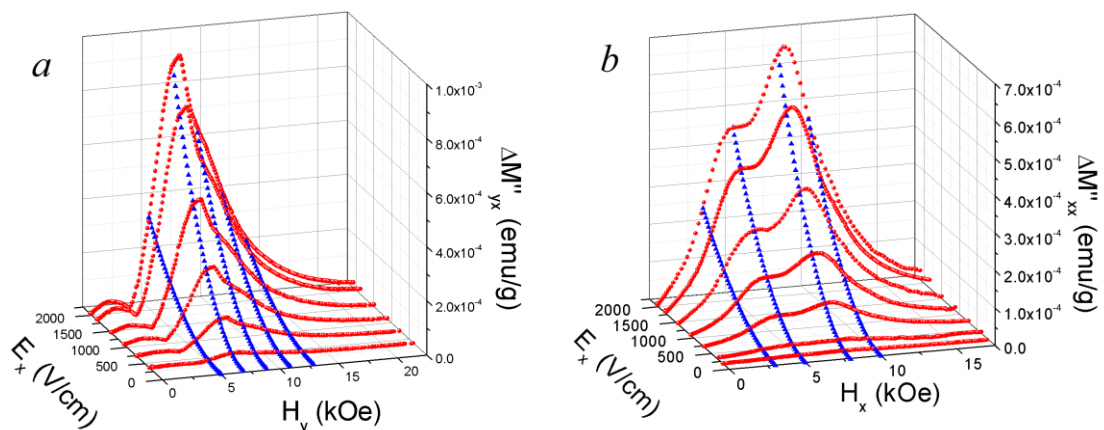


Рис. 6. Зависимость второй гармоники поперечного  $\Delta M''_{yx}(H_y, E_x)$  (а) и продольного  $\Delta M''_{xx}(H_x, E_x)$  (б) магнитоэлектрических эффектов,  $T=4.2$  К.

Следует отметить, что на рисунках 2 и 6 по оси аппликат отложены значения амплитуды колебаний магнитного момента, однако используемый метод измерения позволяет также получать информацию и о фазе принимаемого сигнала. На основе этих данных нами было определено, что вторая гармоника поперечного магнитоэлектрического эффекта  $\Delta M''_{yx}(H_y, E_x)$  меняет свой знак в полях  $H=0$ , и  $H \sim \pm 3.5$  кЭ в то время как  $\Delta M''_{xx}$ ,  $\Delta M'_{xx}$ ,  $\Delta M'_{yx}$  меняет знак лишь в

одной точке  $H=0$ . Зависимость первой гармоники от электрического поля оказалась нечетной, в то время как вторая гармоника четна.

Исходя из общих соображений, можно предположить, что первая гармоника магнитоэлектрического эффекта обусловлена влиянием электрического поля на намагниченность посредством пьезоэффекта (линейная функция электрического поля), а вторая гармоника обусловлена электрострикцией (квадратичная функция электрического поля). Для проверки этого предположения требуются дополнительные исследования.

**В заключении** сформулированы основные выводы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы.

1. Путем модернизации вибрационного магнитометра [1] 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  $\text{Ho}^{3+}$  с ближайшим

кислородным окружением, применяемая также и к результатам, полученным в работе Лианга с соавторами [3]. 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  $SmFe_3(BO_3)_4$ . 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 немоного вида зависимостей  $ME_E$ -эффекта необходимы дополнительные исследования, что является задачей для дальнейшей работы.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

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. Freydman, A. D. Balaev, A. A. Dubrovskiy, E. V. Eremin, V. L. Temerov, and I. A. Gudim. Direct and inverse magnetoelectric effects in  $HoAl_3(BO_3)_4$  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  $SmFe_3(BO_3)_4$  // ФТТ. – 2015. – Т.57 (№7). – С. 1334-1338.

### Цитированная литература

1. Балаев А.Д., Бояршинов Ю.В., Карпенко М.М., Хрусталеv Б.П. Автоматизированный магнетометр со сверхпроводящим соленоидом // ПТЭ – 1985 – том. 3, стр. 167-168.
2. Астров Д.Н. О магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // ЖЭТФ – 1960 – том 38, стр. 984-985.
3. 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).
4. 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. Let. – 2011 – V. 106, p. 127401.
5. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. - М.: Изд-во МГУ, 1989. - 248 с.
6. 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 магнитодиелектрический эффект в мультиферроике  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  // Письма в ЖЭТФ – 2011 – том 93 – вып. 5, с. 305-311.
7. 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.

Подписано в печать « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016.

Формат 60x90/16. Уч.-изд. л. 1.

1 у.-и. л. Тираж 70 экз. Заказ № \_\_\_\_\_

Типография ФГБУН Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, 50, строение 38, ИФ СО РАН