

# ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ, МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТОУПРУГИХ СВОЙСТВ МУЛЬТИФЕРРОИКА ФЕРРОБОРАТА САМАРИЯ $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$

Ю. Ф. Попов<sup>a</sup>, А. П. Пятаков<sup>a,b\*</sup>, А. М. Кадомцева<sup>a</sup>, Г. П. Воробьев<sup>a</sup>,  
А. К. Звездин<sup>b</sup>, А. А. Мухин<sup>b</sup>, В. Ю. Иванов<sup>b</sup>, И. А. Гудим<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>c</sup> Институт общей физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 30 октября 2009 г.

Проведены комплексные исследования магнитных, магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств монокристалла  $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$ . Подобно другому ферроборату  $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  с анизотропией типа легкая плоскость, ферроборат самария имеет большую величину магнитоиндуцированной поляризации (около  $500 \text{ мкКл/м}^2$ ), знак которой меняется при изменении направления магнитного поля от  $a$ - к  $b$ -оси. Однако температурные зависимости магнитных восприимчивостей, а также полевые зависимости поляризации и магнитоупругости у двух соединений существенно различаются, что связано со слабым воздействием внешнего магнитного поля на основной мультиплет иона самария вследствие аномально малой величины его  $g$ -фактора.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные ферробораты с общей формулой  $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ , рассматриваемые ранее как магнитные и оптические материалы [1, 2], в последнее время вызывают повышенный интерес в связи с обнаружением в них магнитоэлектрических свойств [3–9]. Ниже температуры Нееля  $T_N = 30\text{--}40 \text{ К}$  в ферроборатах возникает антиферромагнитное (АФМ) упорядочение ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . В зависимости от типа редкоземельного иона реализуется либо легкоосная АФМ-структура, когда спины железа упорядочены вдоль тригональной  $c$ -оси, либо легкоплоскостная структура, когда спины железа упорядочены в  $ab$ -плоскости перпендикулярно  $c$ -оси кристалла.

В то время как в легкоосных ферроборатах величины магнитоиндуцированной электрической поляризации не превышали десятка  $\text{мкКл/м}^2$  [6–8], в

легкоплоскостном ферроборате неодима они достигали сотен и тысяч  $\text{мкКл/м}^2$ , что выделяло его в ряду редкоземельных ферроборатов [4].

В этой связи представляет интерес исследовать свойства ферробората с редкоземельным ионом самария, имеющим сходство с ионом неодима — оба иона являются крамерсовскими, характеризуются анизотропией типа легкая плоскость, и, наконец, имеют близкие ионные радиусы. Сравнительный анализ магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств  $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$  и других ферроборатов позволит выявить факторы, отвечающие за величину магнитоиндуцированной поляризации в этом классе мультиферроиков.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Монокристаллы ферробората  $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$  в форме кубиков с длиной ребра 2 мм были получены в результате спонтанной кристаллизации

\*E-mail: pyatakov@physics.msu.ru

из растворов в расплавах. Магнитные свойства изучались в статических полях до 50 кЭ с помощью СКВИД-магнитометра (МРМС-5, Quantum Design). Исследования магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств проведены в импульсных магнитных полях до 250 кЭ. Для измерения электрической поляризации на перпендикулярные к направлению измерений грани исследуемого образца наносились электроды из эпоксидной смолы с проводящим наполнителем. Для измерения магнитострикции наклеивался пьезодатчик из монокристаллической кварцевой пластинки, реагирующий на деформацию только в одном направлении. При используемых длительностях импульса магнитного поля около 10 мс время стекания заряда образца на два-три порядка превышало время измерений, что обеспечивало надежность полученных результатов.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Магнитные свойства

На рис. 1 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . В парамагнитной области восприимчивость является практически изотропной и подчиняется закону Кюри–Вейсса. При  $T < T_N \approx 40$  К восприимчивость становится анизотропной: в базисной плоскости она резко уменьшается, а вдоль оси  $c$  изменяется незначительно и практически сохраняет свое значение, равное восприимчивости в точке Нееля. Такое поведение восприимчивости указывает на то, что спины ионов  $\text{Fe}^{3+}$  упорядочиваются в базисной плоскости, а конечная величина восприимчивости в этой плоскости обусловлена тем, что имеется распределение легких осей, определяемое либо естественной гексагональной анизотропией, либо наведенной магнитоупругой анизотропией. Приложение магнитного поля  $H \approx 10$  кЭ в плоскости разворачивает спины перпендикулярно полю, давая постоянную поперечную восприимчивость  $\chi_{\perp}^{\text{Fe}} \approx 0.12 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ .

Вид кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости существенно отличается от аналогичных зависимостей для другого плоскокостного ферробората  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и скорее сходен с зависимостями для  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , в котором редкоземельный вклад отсутствует [10]. Это указывает на аномально малый магнитный вклад ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , причина которого — особенность их основного мультиплета  $^6H_{5/2}$ , связанная с малой величи-

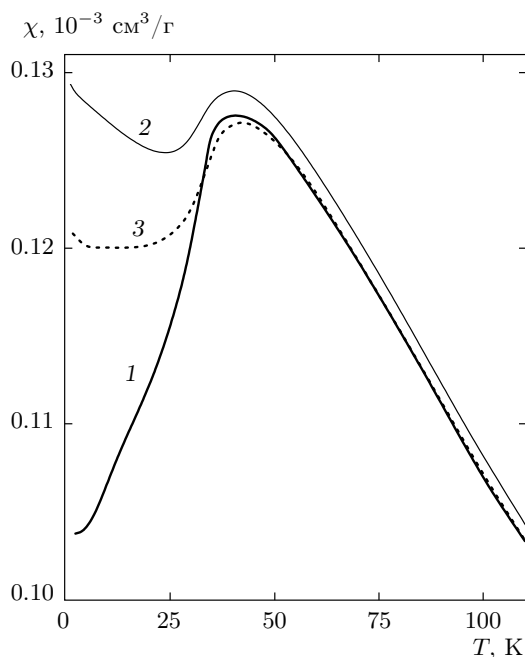


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi = M/H$  монокристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Магнитная восприимчивость определялась по величине намагниченности  $M$  в поле  $H = 1$  кЭ, перпендикулярном (кривая 1) и параллельном (кривая 2) оси  $c$ . Также приведена температурная зависимость восприимчивости (кривая 3) в поле 10 кЭ, в котором происходит переориентация спинов в базисной плоскости, перпендикулярной полю

ной  $g$ -фактора для редкоземельного (РЗ) иона  $R$ ,  $g_R = 2/7$ . В результате зеемановское воздействие магнитного поля на основной мультиплет, описываемое гамильтонианом

$$\hat{H} = \mu_B g_R \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}$$

(здесь  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $J$  — полный момент РЗ-иона,  $\mathbf{H}$  — внешнее магнитное поле), сильно ослабляется. В то же время на величину изотропного обменного взаимодействия  $R\text{--}Fe$ ,

$$\hat{H}_{R\text{--}Fe} = I S_R \cdot S_{Fe}$$

( $I$  — обменный интеграл), определяемого спинами редкоземельного иона  $S_R$  и иона железа  $S_{Fe}$ , эта особенность основного мультиплета иона  $\text{Sm}^{3+}$  не влияет.

#### 3.2. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства

Полевые зависимости электрической поляризации и магнитострикции при температуре 4.2 К

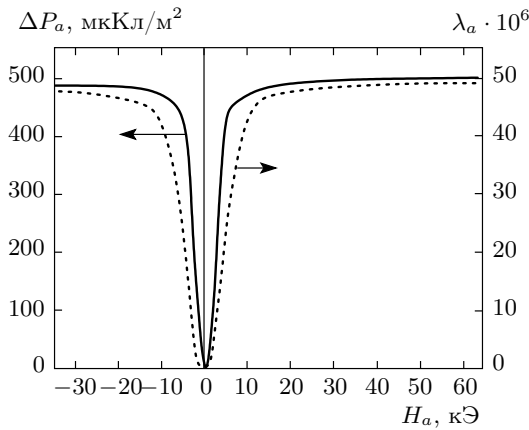


Рис. 2. Зависимости электрической поляризации (сплошная кривая) и магнитоэлектричества  $\lambda_a = u_{xx}$  (пунктирная кривая) монокристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_4)$  от магнитного поля, приложенного вдоль оси  $a$

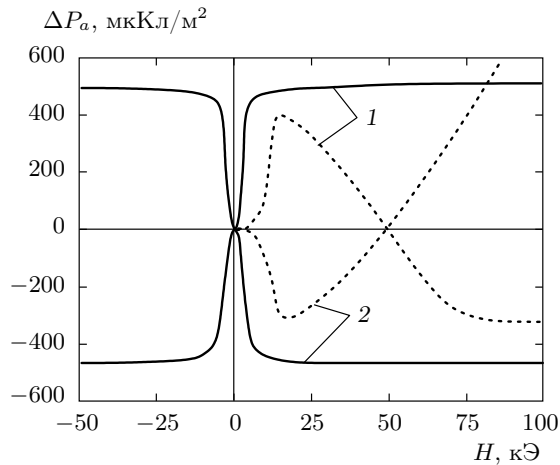


Рис. 3. Полевые зависимости магнитоиндуцированной поляризации для ферробората самария (сплошные линии) и ферробората неодима (пунктирные линии) для продольного (поле вдоль оси  $a$ , кривые 1) и поперечного (поле вдоль оси  $b$ , кривые 2) магнитоэлектрических эффектов при  $T = 4.2 \text{ K}$

приведены на рис. 2. В относительно небольших полях до 10 кЭ обе величины резко возрастают (скачком), что связано с установлением однородного АФМ-упорядочения во всем объеме кристалла. Аналогичные аномалии наблюдались в ферроборате иттрия  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , но в  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_4)$  величина магнитоиндуцированной поляризации намного больше и близка к магнитоэлектрической поляризации в ферроборате неодима (рис. 3).

Как показано в работе [4], продольные поляризация и магнитоэлектричество складываются из вкладов, связанных как с АФМ-параметром порядка  $\mathbf{l}$ , так и с магнитными моментами  $m_i$  ионов редкой земли, намагниченных в поле  $f-d$ -обмена и образующих две парамагнитные «подрешетки»:

$$P_x = c_1 l_y l_z + c_2 (l_x^2 - l_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 [c_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + c_5 m_{iz} m_{iy}], \quad (1)$$

$$u_{xx} - u_{yy} = b_1 l_y l_z + b_2 (l_x^2 - l_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 [b_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + b_4 m_{iz} m_{iy}], \quad (2)$$

суммирование ведется по двум редкоземельным «подрешеткам»  $i = 1, 2$ , индексы « $x$ », « $y$ », « $z$ » соответствуют кристаллографическим направлениям  $a, b, c$ . В формулах (1), (2) коэффициенты  $b_i, c_i$  одинаковы для обеих «подрешеток». Это объясняется тем фактом, что все редкоземельные ионы занимают одинаковые кристаллографические позиции и различаются лишь за счет обменного поля, действующего на них.

Как следует из формул (1), (2), переход в однородное АФМ-состояние должен сопровождаться скачками поляризации и магнитоэлектричества в легкоплоскостных ферроборатах, что объясняет качественное сходство полевых зависимостей этих величин для  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  с аналогичными характеристиками редкоземельного ферробората  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (в котором слагаемые, связанные в выражении (1) с компонентами  $m_i$ , равны нулю) и количественное совпадение величин поляризации для  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_4)$  и  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Первоначальное неоднородное состояние может быть связано как с наличием АФМ-доменов, так и с пространственно-модулированными структурами вдоль оси  $c$ , существование которых установлено для ферробората гадолиния [11] и ферробората неодима [12].

Характерной особенностью, присущей как ферроборату самария, так и ферроборату неодима, являются различные знаки продольной  $P_a(H_a)$  и поперечной  $P_a(H_b)$  электрических поляризаций (см. рис. 3), что напрямую следует из симметричного рассмотрения: в выражение для компоненты электрической поляризации  $P_a$  (1) входят величины  $l_x^2 - l_y^2$  и  $m_{ix}^2 - m_{iy}^2$ , знак которых меняется при повороте магнитного поля на  $90^\circ$ .

### 3.3. Ход магнитоэлектрических кривых в сильных полях

Как видно из рис. 3, магнитоэлектрические зависимости для ферроборатов неодима и самария наряду со сходством поведения в малых полях имеют существенные различия в более сильных магнитных полях. У ферробората самария величина поляризации насыщается в полях около 20 кЭ и остается неизменной вплоть до самых сильных полей, в то время как у ферробората неодима поляризация меняет знак в поле примерно 50 кЭ. Аналогично ведет себя и магнитострикция ферробората неодима [4].

Как показано в работе [4], данное явление может быть объяснено на основе модели, в которой ион редкой земли находится в поле, слагающемся из внешнего поля  $H$  и поля обменного взаимодействия  $H_{Fe-R}$ , действующего со стороны подсистемы железа в перпендикулярном направлении. Когда действие внешнего поля сравнивается с «подмагничивающим» действием поля обмена, происходит смена знака слагаемых  $m_{ix}^2 - m_{iy}^2$ , что приводит к смене знаков магнитоэлектрической поляризации (1) и магнитострикции (2).

Величина внешнего магнитного поля, которое способно «переключить» знаки магнитоэлектрической поляризации и магнитострикции, определяется относительной величиной зеемановского вклада в энергию иона по сравнению с обменным взаимодействием Fe-R. Последнее обусловлено взаимодействием спиновых моментов ионов редкой земли  $S_R$  и ионов железа  $S_{Fe}$ :  $H_{Fe-R} = IS_R \cdot S_{Fe}$ , где  $I$  — обменный интеграл, зависящий от расстояний и углов связи в «молекуле»  $R^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ . В то же время внешнее поле  $H$  действует на полный момент  $J_R$ , и его вклад в энергию определяется величиной  $\mu_B g_R J_R \cdot H$ . Чем меньше  $g$ -фактор, тем больше должно быть внешнее поле, чтобы его действие сравнялось с действием поля обмена.

Воспользовавшись известными соотношениями для операторов орбитального  $L$ , спинового  $S_R$  и полного  $J$  моментов РЗ-иона, а также магнитного момента  $M$ ,

$$J = L + S_R, \quad L + 2S_R = g_R J, \quad M_R = J g_R \mu_B,$$

для критической величины внешнего поля получаем

$$H_c = -\frac{IS_R S_{Fe}}{M} = -\frac{I(g_R - 1)}{\mu_B g_R} S_{Fe}. \quad (3)$$

Полагая в первом приближении, что значения  $I$  для двух редкоземельных ионов близки (это условие выполнится по крайней мере при близких ионных радиусах), по известному из эксперимента (см. рис. 3)

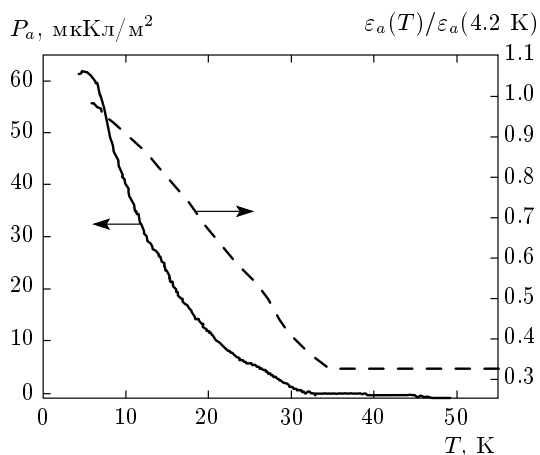


Рис. 4. Температурные зависимости спонтанной поляризации (сплошная кривая) и диэлектрической проницаемости (штриховая кривая)  $SmFe_3(BO_3)_4$

значению поля переключения для ферробората неодима ( $H_{Fe-R}^{Nd} \approx 50$  кЭ) получаем из формулы (3) оценку поля переключения в самарии:

$$H_c^{Sm} = H_{Fe-R}^{Nd} \frac{g_{Sm} - 1}{g_{Sm}} \frac{g_{Nd}}{g_{Nd} - 1} \approx 300 \text{ кЭ}.$$

Это объясняет тот факт, что для ферробората самария не наблюдается переключения знаков поляризации и магнитострикции подобного тому, как это происходит в ферроборате неодима при 50 кЭ, поскольку величина поля переключения (примерно 300 кЭ) лежит за пределами диапазона полей, доступных в эксперименте. Слабое воздействие магнитного поля на основное состояние мультиплетта Sm находится в хорошем соответствии с данными, полученными при измерении магнитных свойств ферробората самария (см. рис. 1).

### 3.4. Спонтанная электрическая поляризация

Ниже температуры Нееля магнитное упорядочение индуцирует магнитоэлектрическую поляризацию, которая, как было показано выше, проявляется в полях больших 10 кЭ при установлении однородного АФМ-упорядочения (см. рис. 2). Однако даже в отсутствие внешнего магнитного поля (рис. 4) в ферроборате самария может наблюдаться отличная от нуля электрическая поляризация, вызванная факторами, которые понижают симметрию кристалла. Таким фактором может быть одноосная анизотропия, наведенная механическими напряжениями за счет магнитоупругих взаимодействий.

Возможно, именно с таким нарушением симметрии связана заметная спонтанная поляризация ферробората самария (сплошная линия на рис. 4), составляющая больше 10% от величины поляризации насыщения в магнитоэлектрической зависимости (см. рис. 2).

Установление магнитного порядка сопровождается аномалиями на температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a$  вблизи температуры Нееля, ход которой отличается от закона Кюри–Вейсса (штриховая линия на рис. 4), что указывает на несобственный характер электрической поляризации. Как известно, мультиферроики с несобственной сегнетоэлектрической поляризацией, индуцированной магнитным упорядочением, проявляют наиболее сильные магнитоэлектрические свойства [13].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наличие спонтанной поляризации и наличие магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, коррелирующих между собой, позволяют отнести  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  к классу мультиферроиков. В ряду редкоземельных ферроборатов соединение  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , подобно  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , выделяется большой величиной магнитоиндуцированной поляризации (примерно  $500 \text{ мКл/м}^2$ ), что связано с легкоплоскостным характером анизотропии этих соединений, благодаря которому в магнитоэлектрическую поляризацию дает вклад магнитная подсистема редкоземельных ионов.

Различие в полевых зависимостях поляризации и магнитострикции у  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  может быть объяснено большой величиной (около 300 кЭ) критического поля, в котором переключаются знаки поляризации и магнитострикции, вследствие аномально малой величины  $g$ -фактора иона самария, что подтверждается измерениями магнитных свойств соединения. В то же время эта особенность иона  $\text{Sm}^{3+}$  не влияет на величину изотропного обменного взаимодействия РЗ-подсистемы и подсистемы ионов железа. Последнее утверждение,

равно как и вывод о легкоплоскостном характере анизотропии в ферроборате самария, согласуется с результатами недавней спектроскопической работы [14].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00846-а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **258–259**, 532 (2003).
2. E. P. Chukalina, D. Yu. Kuritzin, M. N. Popova et al., *Phys. Lett. A* **322**, 239 (2004).
3. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., *Письма в ЖЭТФ* **81**, 335 (2005).
4. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., *Письма в ЖЭТФ* **83**, 600 (2006).
5. А. Н. Васильев, Е. А. Попова, *ФНТ* **32**, 968 (2006).
6. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., *Письма в ЖЭТФ* **87**, 45 (2008).
7. А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов и др., *ЖЭТФ* **136**, 80 (2009).
8. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев и др., *Письма в ЖЭТФ* **89**, 405 (2009).
9. R. P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz et al., *Phys. Rev. B* **80**, 104424 (2009).
10. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito et al., *J. Sol. St. Chem.* **172**, 438 (2003).
11. H. Mo, Ch. S. Nelson, L. N. Bezmaternykh, and V. T. Temerov, *Phys. Rev. B* **78**, 214407 (2008).
12. P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 7975 (2006).
13. Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982).
14. E. P. Chukalina, M. N. Popova, L. N. Bezmaternykh, and I. A. Gudim, *Phys. Lett. A* **374**, 1790 (2010).