

# МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛОСКОСТНЫХ ФЕРРОБОРАТОВ С МАЛЫМ ИОННЫМ РАДИУСОМ

*А. М. Кадомцева<sup>а</sup>, Г. П. Воробьев<sup>а</sup>, Ю. Ф. Попов<sup>а</sup>, А. П. Пятаков<sup>а,б\*</sup>, А. А. Мухин<sup>б</sup>, В. Ю. Иванов<sup>б</sup>, А. К. Звездин<sup>б</sup>, И. А. Гудим<sup>с</sup>, В. Л. Темеров<sup>с</sup>, Л. Н. Безматерных<sup>с</sup>*

<sup>а</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия*

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

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

Поступила в редакцию 26 июля 2011 г.

Проведено комплексное исследование магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств ферроборатов  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Измерение полевых зависимостей магнитоэлектрической поляризации вдоль оси  $a$  кристалла для наименее изученного ферробората гольмия, а также для смешанного состава  $\text{Ho}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  позволило для легкоплоскостных ферроборатов установить следующие закономерности: а) продольный и поперечный магнитоэлектрические эффекты имеют противоположные знаки; б) в поле, близком к полю обмена между редкоземельными ионами и ионами железа, магнитоиндуцированная поляризация меняет знак. Данные закономерности хорошо согласуются с предсказаниями теории на основе анализа симметрии соединений. Относительно небольшое значение поля  $f$ - $d$ -обмена в ферроборате гольмия (примерно 20 кЭ), подмагничивающего редкоземельную подсистему, обуславливает меньшие по величине скачки поляризации (около 30 мкКл/м<sup>2</sup>), наблюдаемые в полях менее 10 кЭ, по сравнению с теми, которые проявляются в других легкоплоскостных ферроборатах ( $R = \text{Sm}, \text{Nd}$ ). Индуцированный в  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в магнитных полях более 100 кЭ рост электрической поляризации до 200–300 мкКл/м<sup>2</sup> оказался заметно меньше, чем в неодимовом ферроборате, что указывает на существенную зависимость магнитоэлектрических эффектов от электронной структуры редкоземельных ионов.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные ферробораты с общей формулой  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  как новый класс мультиферроиков интенсивно исследуются последние годы [1–10]. Было выявлено влияние основного состояния редкоземельного иона на магнитоэлектрические свойства ферроборатов, в частности, было показано, что наибольшие величины магнитоиндуцированной поляризации должны наблюдаться у ферроборатов, анизотропия которых соответствует типу «легкая плоскость» (ферробораты  $\text{Sm}$  и  $\text{Nd}$ ) [3, 11, 12]. Представляет интерес расширение круга возможных механиз-

мов, влияющих на величину магнитоэлектрической поляризации, в частности на ее зависимость от величины обменного взаимодействия между подсистемой железа и ионами редкой земли, характеризующегося полем  $f$ - $d$ -обмена. С этой целью были проведены магнитные, магнитоэлектрические и магнитоупругие измерения для сравнительно мало изученных легкоплоскостных ферроборатов  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и смешанных составов  $\text{Ho}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , особенностью которых являются наблюдаемые в них разнообразные фазовые переходы: структурные, а также спин-переориентационные как спонтанные, так и индуцированные внешним магнитным полем.

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

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы ферроборатов  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Ho}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  были выращены методом спонтанной кристаллизации из растворов в расплавах (подробнее см. работу [13]). Естественная огранка кристаллов соответствовала кристаллографическим направлениям, определенным рентгенографическим методом. Магнитные измерения проводились на установке MPMS-5 (Quantum Design). Основные измерения магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств проводились в импульсных магнитных полях до 250 кЭ в диапазоне температур от 4.2 до 50 К. На перпендикулярные к направлению измеряемой поляризации грани исследуемого образца наносились электроды из эпоксидной смолы с проводящим наполнителем. Измерялась величина электрического напряжения на электродах, пропорциональная электрической поляризации, при изменении величины магнитного поля, которое прикладывалось вдоль различных кристаллографических направлений. Магнитострикция измерялась с помощью приклеенного к образцу пьезодатчика из монокристаллической кварцевой пластинки, реагирующей на деформацию только в одном направлении. Температурные зависимости электрической поляризации в статических магнитных полях до 15 кЭ измерялись пирозлектрическим методом с помощью электрометра В7-45.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 приведены кривые намагничивания монокристалла  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  вдоль осей  $c$  и  $a$  при низких температурах (около 1.9 К) в относительно слабых магнитных полях. Наблюдается сопровождающееся гистерезисом достаточно резкое (особенно вдоль оси  $c$ ) возрастание намагниченности, соответствующее индуцированному полем фазовому переходу от легкоосного к легкоплоскостному состоянию (переход типа спин-флоп). Наряду с переходом типа спин-флоп наблюдается и необычный спин-переориентационный переход в магнитном поле  $\mathbf{H}$ , направленном вдоль оси  $a$  ( $H_a$ ), с возвратом спинов в плоскость  $ab$  при температурах ниже температуры спонтанного переориентационного перехода  $T_{SR} \approx 5$  К (так называемый возвратный переход [1]). При температурах, больших 5 К, подобных аномалий на кривых намагничивания не наблюдалось.

На рис. 2а показаны температурные зависимости продольной и поперечной электрической поля-

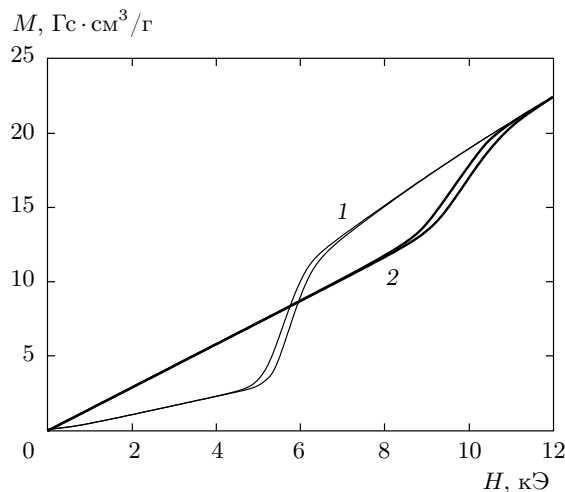
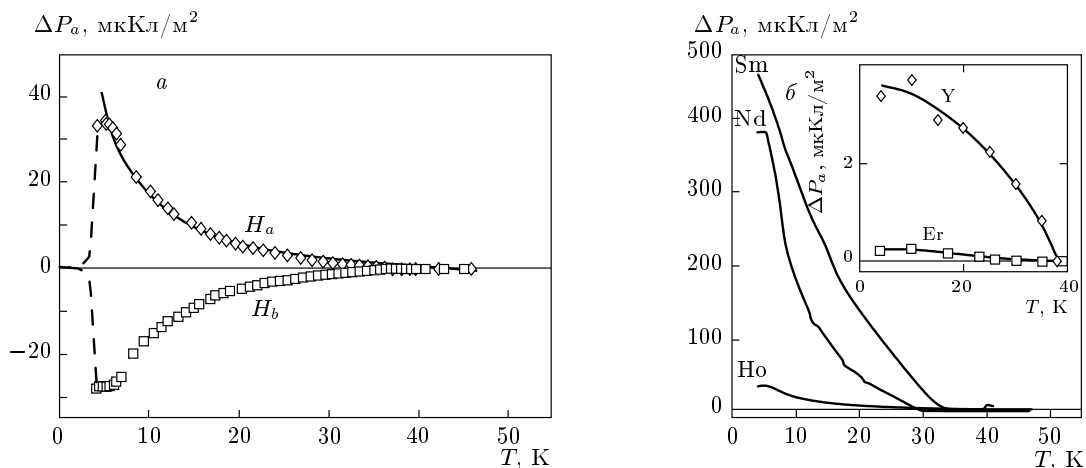


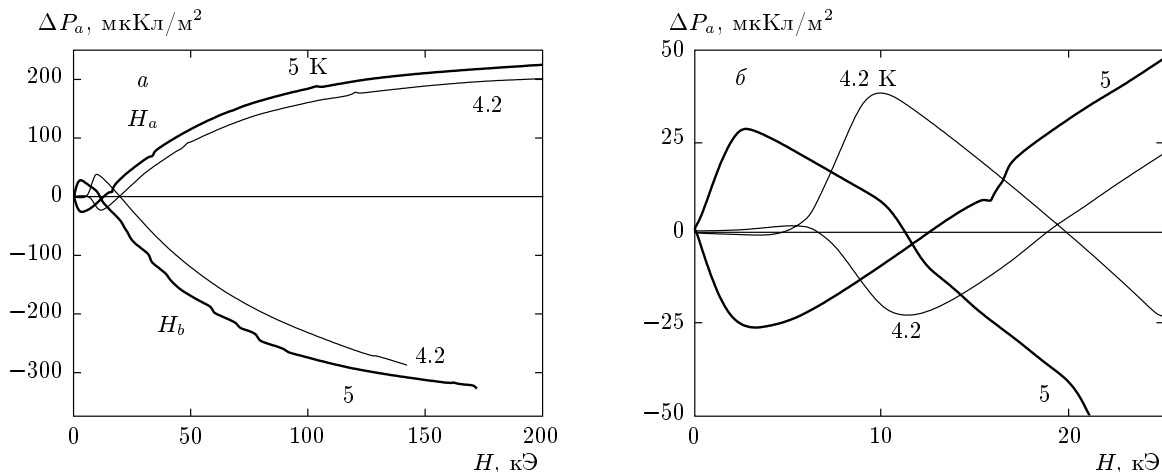
Рис. 1. Кривые намагничивания  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  вдоль осей  $c$  (кривая 1) и  $a$  (кривая 2) при  $T = 1.9$  К

ризации  $P$  в  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , возникающей в малых статических магнитных полях (меньше 10 кЭ), при которых устанавливается однодоменное состояние. Величина магнитоэлектрической поляризации растет при понижении температуры вплоть до точки спин-переориентационного перехода  $T = 5$  К. Ниже этой температуры магнитоэлектрическая поляризация в малых полях не наблюдается. На рис. 2б приведены температурные зависимости продольной магнитоэлектрической поляризации  $\Delta P_a$ , снятые в импульсных полях, для различных легкоплоскостных ферроборатов.

На рис. 3 показаны полевые зависимости продольного (в поле  $H_a$ ) и поперечного (в поле  $H_b$ ) эффектов в ферроборате гольмия. При малых полях видны скачки поляризации  $\Delta P_a$ , обусловленные установлением однородной антиферромагнитной структуры с ориентацией спинов перпендикулярно внешнему полю (однодоменное состояние). Ниже температуры  $T_{SR} = 5$  К скачок поляризации возникает в значительно больших полях (около 10 кЭ), соответствующих полям возвратного перехода (см. рис. 3б, а также кривую  $H_a$  на рис. 1). Дальнейшее уменьшение магнитоэлектрической поляризации и обращение ее в нуль в поле порядка 20 кЭ трактовалось в работе [14] как подавление спонтанной сегнетоэлектрической поляризации магнитным полем. Однако измерение магнитоэлектрического эффекта в более широком диапазоне полей (см. рис. 3) показывает, что в поле 20 кЭ происходит смена знака электрической поляризации подобно то-



**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитоиндуцированной поляризации  $\Delta P_a$  для а)  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в магнитном поле  $H = 8.5$  кЭ, направленном вдоль осей  $a$  ( $H_a$ ) и  $b$  ( $H_b$ ); (сплошная кривая — теоретическая зависимость, рассчитанная по формуле (3); штриховые линии показывают исчезновение поляризации при температуре ниже  $T_{SR} = 5$  К); б) легкoplоскостных ферроборатов  $R = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Ho}$  в поле  $H_a = 10$  кЭ; на вставке приведены зависимости для ферроборатов с  $R = \text{Er}, \text{Y}$



**Рис. 3.** а) Зависимости электрической поляризации  $\Delta P_a$  от магнитного поля, направленного вдоль осей  $a$  и  $b$  в ферроборате гольмия. б) Область малых полей в увеличенном масштабе: виден различный ход магнитоэлектрических кривых выше и ниже температуры  $T_{SR} = 5$  К

му, как это происходило в ферроборате неодима при поле, равном полю  $f-d$ -обмена [3]. Знак поперечного (при  $H_b$ ) магнитоэлектрического эффекта  $\Delta P_a$  был противоположен знаку продольного эффекта (при  $H_a$ ). Последнее свойство характерно для всех легкoplоскостных ферроборатов, включая и смешанные составы (рис. 4).

Схожие закономерности наблюдаются в полевых зависимостях магнитострикции (рис. 5), коррелирующих с полевыми зависимостями поляризации: видны возвратный переход при 10 кЭ и смена знака по-

ляризации при внешнем поле 20–25 кЭ, приблизительно равном полю  $f-d$ -обмена.

На рис. 6 показаны зависимости поляризации вдоль различных осей в ферроборате гольмия при намагничивании вдоль оси  $c$  (поле  $H_c$ ). Аномалии на кривых в районе 10 кЭ имеют вид, характерный для перехода типа спин-флоп [10, 11], и сопровождаются гистерезисом, аналогичным наблюдаемому на рис. 1. Величина и конкретный вид полевых зависимостей поляризации при таком переходе во многом определяются присутствием неконтролируемых

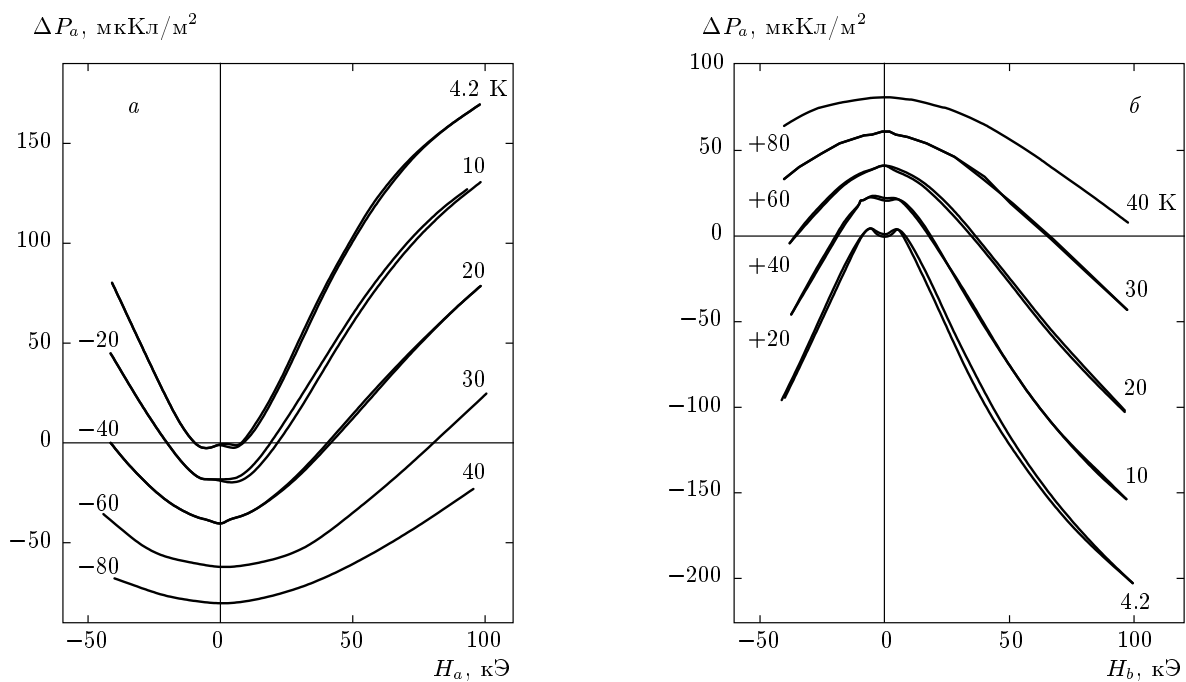


Рис. 4. Полевые зависимости продольного (а) и поперечного (б) магнитоэлектрических эффектов для смешанного состава  $\text{Ho}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ . В иллюстративных целях зависимости при различных температурах разнесены (числа слева от кривых показывают величину смещения вдоль вертикальной оси)

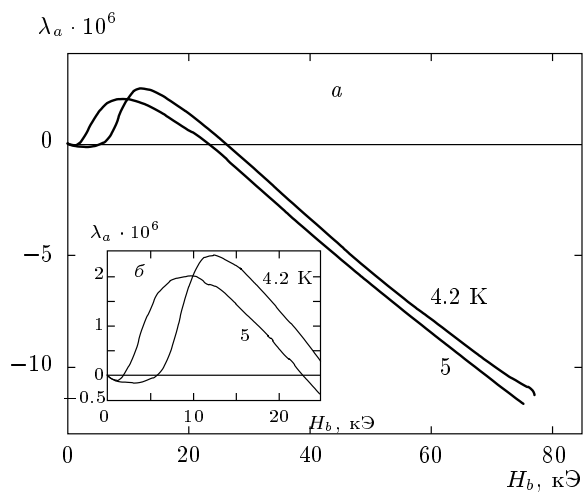


Рис. 5. а) Полевые зависимости магнитоэлектрики выше и ниже  $T_{SR}$  для  $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ . б) Область малых полей в увеличенном масштабе

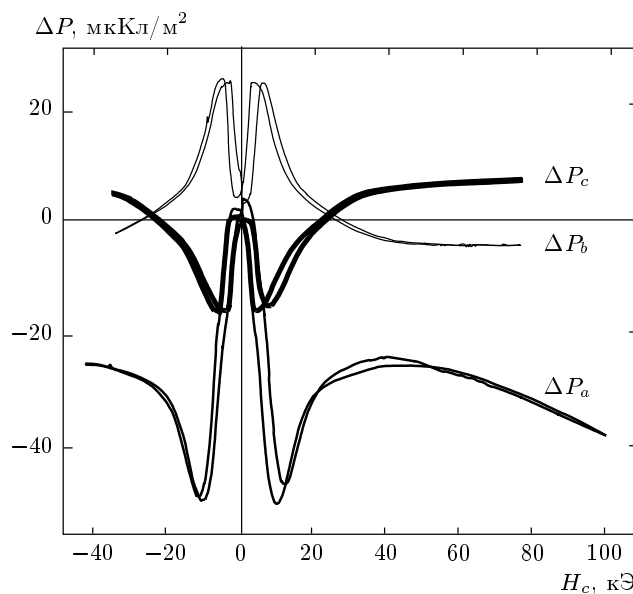


Рис. 6. Зависимости поляризации в ферроробате гольмия вдоль различных осей от магнитного поля, приложенного вдоль оси  $c$ , при  $T = 4.2 \text{ K} < T_{SR}$

в эксперименте составляющих магнитного поля в базисной плоскости.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Индукцированный магнитным полем спин-переориентационный переход с возвратом магнитных моментов ионов железа в базисную плоскость, наблюдаемый ниже температуры спиновой переориентации  $T_{SR} = 5$  К (возвратный переход), подобен переходу, происходящему при температурах ниже 10 К в  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [1]. Его механизм связан с уменьшением (подавлением) в магнитном поле вклада редкоземельных ионов в энергию анизотропии, стабилизирующего одноосное состояние при низких температурах. Специфика иона  $\text{Ho}^{3+}$  состоит в том, что его спектр в кристаллическом и обменном полях [15] качественно отличается от эквидистантного спектра иона  $\text{Gd}^{3+}$ . При этом, однако, ферроборат гольмия не демонстрирует такой сильной анизотропии магнитных свойств [16, 17], как ферробораты тербия или диспрозия, у которых сразу при  $T < T_N$  R-подсистема стабилизирует одноосное состояние [8, 18, 19]. В  $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ , по-видимому, вклад в магнитные свойства четырех нижних и достаточно близко лежащих друг к другу уровней (0, 8, 14, 18  $\text{cm}^{-1}$  [16]) не является сильноанизотропным, т. е. имеет место своеобразная компенсация от разных пар уровней (переходов). Этим, в определенной степени, можно объяснить более низкую температуру  $T_{SR}$ , чем в  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ , и относительно слабую магнитную анизотропию.

Результаты измерений полевых зависимостей электрической поляризации ферробората  $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$  находятся в хорошем согласии с температурными зависимостями поляризации в магнитных полях до 40 кЭ, полученными в работе [14]. Однако в нашей работе измерения проводились в большем диапазоне магнитных полей, в том числе и выше характерных полей обмена между редкоземельными ионами и ионами железа, что позволило обнаружить изменение знака магнитоиндуцированной поляризации (см. вставку на рис. 3б), характерное и для других легкоплоскостных ферроборатов [3].

Для объяснения характерных особенностей наблюдаемых температурных и полевых зависимостей воспользуемся подходом, который может быть назван квантово-феноменологическим. Он включает в себя как феноменологическую теорию магнитной симметрии, так и элементы квантовой механики для редкоземельных элементов. Этот метод доказал свою исключительную эффективность при исследовании широкого круга магнитных материалов [20]. Учитывая, что основной вклад в электрическую по-

ляризацию ферроборатов связан с R-подсистемой и используя симметричные свойства параметров порядка Fe- и R-подсистем (табл. 1), представим магнитоэлектрический вклад в свободную энергию в виде [3]

$$\begin{aligned} \Phi_{ME}^{\text{R-Fe}} = & -P_x [c_{1M} (m_x H_x^M - m_y H_y^M) + \\ & + c_{1L} (l_x H_x^L - l_y H_y^L) + c_{2M} m_y H_z^M + \\ & + c'_{2M} m_z H_y^M + c_{2L} l_y H_z^L + c'_{2L} l_z H_y^L] + \\ & + P_y [c_{1M} (m_x H_y^M + m_y H_x^M) + c_{1L} (l_x H_y^L + l_y H_x^L) + \\ & + c_{2M} m_x H_z^M + c'_{2M} m_z H_x^M + \\ & + c_{2L} l_x H_z^L + c'_{2L} l_z H_x^L], \quad (1) \end{aligned}$$

где  $\mathbf{m}, \mathbf{l} = \mathbf{m}_1 \pm \mathbf{m}_2$  — векторы соответственно ферро- и антиферромагнетизма двух R-подрешеток  $\mathbf{m}_{1,2}$ , находящихся в эффективном (внешнем  $\mathbf{H}$  и обменном  $\mathbf{H}^L$ ) поле

$$\mathbf{H}_{1,2}^{\text{eff}} = \mathbf{H}^M \pm \mathbf{H}^L \equiv \mathbf{H} + \hat{a}\mathbf{M} \pm \hat{b}\mathbf{L},$$

$c_{1M}, c_{1L}, c_{2M}, c_{2L}, c'_{2M}, c'_{2L}$  — магнитоэлектрические константы,  $\mathbf{M}, \mathbf{L}$  — векторы ферро- и антиферромагнетизма Fe-подсистемы,  $\hat{a}$  и  $\hat{b}$  — диагональные матрицы R-Fe-обмена ( $a_{xx} = a_{yy} \equiv a_{\perp}$ ,  $a_{zz} \equiv a_{\parallel}$ ,  $b_{xx} = b_{yy} \equiv b_{\perp}$ ,  $b_{zz} \equiv b_{\parallel}$ ). Наличие разных магнитоэлектрических констант для слагаемых с  $\mathbf{H}^M$  и  $\mathbf{H}^L$  обусловлено их различными трансформационными свойствами при операциях группы симметрии кристалла.

Основной вклад в R-Fe-обмен ( $f$ - $d$ -обмен) ферроборатов определяется изотропной частью соответствующего взаимодействия редкоземельного иона подрешеток 1, 2 с ближайшими  $N$  ионами железа:

$$\mathcal{H}_{1,2}^{fd} = \lambda \mathbf{S}_R^{1,2} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_{\text{Fe}}^i = -\mu_J^{1,2} \cdot \mathbf{H}_{fd}^{1,2}, \quad (2)$$

где  $\mathbf{S}_R$  и  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$  — спиновые моменты R- и Fe-ионов,  $\mathbf{J}_R, \mu_J = -g_J \mu_B \mathbf{J}_R$  и  $g_J$  — соответственно полный угловой момент, магнитный момент и фактор Ландау основного мультиплетта R-иона,  $\mu_B$  — магнетон Бора,

$$H_{fd} = \frac{(g_J - 1)\lambda}{g_J \mu_B} \sum_{i=1}^N S_{\text{Fe}}^i$$

— обменное  $f$ - $d$ -поле (изотропная часть),  $\lambda$  — обменная константа, зависящая от расстояний и углов связи между ионами  $\text{R}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Это определение обменного поля справедливо только для основного мультиплетта R-иона, когда  $\mathbf{S}_R \approx (g_J - 1)\mathbf{J}_R$  (см. также работы [10, 12]). В отсутствие внешнего поля, т. е.

**Таблица 1.** Трансформационные свойства векторов ферро- и антиферромагнетизма Fe-подсистемы ( $\mathbf{M}, \mathbf{L}$ ), редкоземельной подсистемы ( $\mathbf{m}, \mathbf{l}$ ), поляризации  $\mathbf{P}$  и тензора деформации  $u_{ik}$  для ферроборатов в пространственной группе  $\tilde{G}_{32}$  [3], редуцированной из группы  $R32^*$

	$E$	$T_1^-$	$C_3^+$	$2_x^+$	$l_i,$ $L_i$	$m_i,$ $M_i$	$l_i L_j$	$m_i M_j$	$P_i$	$u_{ij}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	—	—	—	—	—	$u_{xx} + u_{yy},$ $u_{zz}$
$\Gamma'_1$	1	-1	1	1	—	—	—	—	—	—
$\Gamma_2$	1	1	1	-1	—	$m_z,$ $M_z$	—	—	$P_z$	—
$\Gamma'_2$	1	-1	1	-1	$l_z,$ $L_z$	—	—	—	—	—
$\Gamma_3$	1	1	$\mathbf{R}_3$	$\mathbf{R}_2$	—	$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ M_x \\ M_y \end{pmatrix},$	$\begin{pmatrix} l_x L_x - l_y L_y \\ -l_x L_y - l_y L_x \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} l_y L_z \\ -l_x L_z \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} l_z L_y \\ -l_z L_x \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} m_x M_x - m_y M_y \\ -m_x M_y - m_y M_x \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} m_y M_z \\ -m_x M_z \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} m_z M_y \\ -m_z M_x \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} u_{xx} - u_{yy} \\ -2u_{xy} \\ u_{yx} \\ -u_{xz} \end{pmatrix},$
$\Gamma'_3$	1	-1	$\mathbf{R}_3$	$\mathbf{R}_2$	$\begin{pmatrix} l_x \\ l_y \\ L_x \\ L_y \end{pmatrix},$	—	—	—	—	—

*Примечание.* \*Элементы  $T_1^-, C_3^+, 2_x^+$  группы  $\tilde{G}_{32}$  представляют соответственно трансляцию на один период решетки вдоль оси  $c$ , повороты вокруг оси третьего порядка и оси второго порядка; верхний индекс «+» означает, что элемент симметрии переводит антиферромагнитную подрешетку в саму себя, индекс «-» — в другую с противоположным направлением намагниченности;  $\mathbf{R}_2$  и  $\mathbf{R}_3$  — матрицы поворота соответственно на  $180^\circ$  и  $120^\circ$ . В таблице показаны только смешанные комбинации параметров порядка ионов Fe и R, дающие вклад в поляризацию и деформацию, остальные приведены в работе [3].

когда  $H = 0$  и  $M = 0$ , обменное поле  $\mathbf{H}_{fd}^{1,2} = \pm \mathbf{H}^L$  пропорционально вектору антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$ . Полагая, что константа  $\lambda$  слабо зависит от структурных параметров решетки, можно провести сравнительную оценку полей обмена в ферроборатах с различным типом редкой земли (табл. 2), а также объяснить относительно небольшую величину электрической поляризации в ферроборатах с малым ионным радиусом, проявляющуюся в малых полях, когда основной вклад в эффективное поле, в котором находится ион, вносит поле  $f-d$ -обмена. Действительно, в случае иона самария поле  $|\mathbf{H}_{fd}|$  более чем на порядок превышает таковое для гольмия (см. табл. 2).

В сильных магнитных полях (более 100 кЭ) наблюдается заметный рост электрической поляризации (до 200–300 мкКл/м<sup>2</sup>), которая намного превышает поляризацию, индуцированную  $f-d$ -обменом (см. рис. 3), однако оказывается заметно меньше, чем в неодимовом ферроборате [3]. Очевидно, что этот вклад определяется электронной структурой редкоземельного иона и его спектром в кристаллическом поле. Выявленное в гольмиевом ферроборате уменьшение этого магнитоиндуцированного вклада в поляризацию свидетельствует о его сильной зависимости от типа редкоземельного иона и, возможно, указывает на уменьшение магнитоэлектрической поляризации с уменьшением радиуса R-иона.

Таблица 2. Значения обменных  $f$ - $d$ -полей в ферророборатах в зависимости от типа R-иона

	$g_J$	$\frac{g_{Gd}}{g_{Gd}-1} \frac{g_J-1}{g_J} = 2 \frac{g_J-1}{g_J}$	$H_{fd}^{isotr} = 2 \frac{g_J-1}{g_J} H_{fd}^{Gd}, \text{ кЭ}^*$	$ H_{fd}^{exp} , \text{ кЭ}$ из магн. и опт. эксп.	$ H_{fd}^{exp} , \text{ кЭ}$ из магнито- электр. эксп.
Ce	6/7	-1/3	-23	—	—
Pr	4/5	-1/2	-35	115 [23]**	—
Nd	8/11	-3/4	-53	79 [24]	55 [3]
Pm	3/5	-4/3	-93	—	—
Sm	2/7	-5	-350	—	—
Gd	2	1	70	70 [21, 25]	—
Tb	3/2	2/3	47	35–38 [18, 24]	—
Dy	4/3	1/2	35	25 [24]	—
Ho	5/4	2/5	28	25 [26]	20
Er	6/5	1/3	23	16.5 [24]	—
Tm	7/6	2/7	20	—	—
Yb	8/7	1/4	18	—	—

Примечание. \*Теоретические значения полей  $H_{fd}^{isotr}$  (изотропная часть) рассчитаны при  $H_{fd}^{Gd} \approx 70$  кЭ [21]. \*\*Сильное отличие реального обменного поля, действующего на ион  $\text{Pr}^{3+}$ , от его изотропной части, указанной в четвертом столбце, связано с большим анизотропным вкладом  $f$ - $d$ -обмена, установленным для  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  на основе оптических данных [22].

Рассмотрим поведение поляризации более подробно в легкоплоскостном состоянии, когда поле направлено вдоль оси  $a$ , а вектор  $\mathbf{L}$  — вдоль оси  $b$ . Минимизируя полный термодинамический потенциал

$$\Phi = \frac{P_x^2 + P_y^2}{2\chi_{\perp}^E} + \Phi_{ME}^{R-Fe}$$

по поляризации ( $\chi_{\perp}^E$  — электрическая восприимчивость в базисной плоскости), имеем

$$P_x = \chi_{\perp}^E (c_{1M} m_x H_x^M - c_{1L} l_y H_y^L) \approx \chi_{\perp}^E c_{1M} \frac{m_R(H_{eff}, T)}{H_{eff}} \left( H_x^2 - \frac{c_{1L}}{c_{1M}} H_{fd}^2 \right), \quad (3)$$

где

$$m_R(H_{eff}, T) = -\frac{\partial \Phi_R}{\partial H_{eff}} \equiv N k_B T \frac{\partial}{\partial H_{eff}} \ln \sum_{i=1}^{2J+1} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

— намагниченность R-подсистемы в эффективном поле  $\mathbf{H}_{eff} \approx (H_x, H_y^L, 0)$  ( $H_y^L = H_{fd}$ ,  $H_x^M \approx H_x$ ), а ее однородная и знакопеременная (staggered) компоненты соответственно равны  $m_x = m_R H_x / H_{eff}$  и  $m_y = m_R H_y^L / H_{eff}$ ,  $E_i$  — энергетические уровни R-иона в кристаллическом и эффективном полях. На основе выражений (1) и (3) можно объяснить характерные особенности температурных и полевых зависимостей, приведенных на рис. 2 и 3:

- 1) исчезновение электрической поляризации при спонтанном ориентационном переходе от плоскости  $ab$  к оси  $c$ , наблюдающееся при температуре 5 К;
- 2) возникновение поляризации при индуцированном полем порядка 10 кЭ возвратном переходе в плоскость  $ab$ ;
- 3) изменение знака электрической поляризации в поле около 20 кЭ, приблизительно равном полю  $f$ - $d$ -обмена при  $c_{1L} \approx c_{1M}$  в связи с изменением знака разности  $c_{1M} m_x H_x - c_{1L} l_y H_y^L \sim H_x^2 - H_{fd}^2 (c_{1L}/c_{1M})$  в выражении (3); некоторым различием величин констант  $c_{1L}$  и  $c_{1M}$  можно объяснить

также различие обменных полей, найденных по точке смены знака поляризации из магнитных и оптических измерений (см. табл. 2);

4) изменение знака электрической поляризации при изменении направления магнитного поля от оси  $a$  к оси  $b$  кристалла (по тем же причинам, что и в п. 3).

Для количественного описания поляризации на основе выражения (3) нужно знать поведение функции  $m_R(H_{eff}, T)$ , определяемой спектром R-иона. В простейшем двухуровневом приближении имеем

$$m_R(H_{eff}, T) \propto \text{th}(\mu_{\perp} H_{eff} / k_B T),$$

где  $\mu_{\perp}$  — магнитный момент R-иона в базисной плоскости. Полагая в (3) поле  $f$ - $d$ -обмена равным 20 кЭ (точка смены знака магнитоэлектрической поляризации на полевой зависимости, см. рис. 3), а величину внешнего магнитного поля  $H = 8.5$  кЭ, что соответствует условиям эксперимента (см. рис. 2a), получаем для температурной зависимости магнитоэлектрической поляризации теоретическую кривую (рис. 2a, сплошная линия), которая при значении параметра  $\mu_{\perp} = 2.1\mu_B$  довольно точно описывает экспериментальную зависимость.

По аналогии с выражением (3) для продольных компонент магнитострикции, обусловленной R-подсистемой, получаем

$$u_{xx} - u_{yy} = (b_{3M} m_x H_x^M - b_{3L} l_y H_y^L) \approx \approx b_{3M} \frac{m_R(H_{eff}, T)}{H_{eff}} \left( H_x^2 - \frac{b_{3L}}{b_{3M}} H_{fd}^2 \right). \quad (4)$$

Сходство зависимостей (3) и (4) объясняет корреляцию магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, а различие полей обращения в нуль поляризации и магнитострикции может быть связано с различием коэффициентов  $c_{1L}/c_{1M}$  и  $b_{3L}/b_{3M}$  (см. рис. 3 и 5).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что для легкоплоскостных ферроборатов характерным свойством являются противоположные знаки магнитоиндуцированных поляризаций вдоль оси  $a$  при направлениях магнитного поля вдоль осей  $a$  ( $H_a$ ) и  $b$  ( $H_b$ ). Эта особенность, наряду со сменой знака магнитоиндуцированной поляризации в поле, большем поля обмена между ионами редкой земли и ионами железа, находит свое объяснение в рамках симметричного подхода.

На магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих зависимостях для ферробората гольмия прослеживаются аномалии, связанные как со спонтанным спин-переориентационным переходом, так и с индуцированными магнитным полем фазовыми переходами (спин-флоп и возвратным). Результаты измерений полевых зависимостей магнитоэлектрической поляризации в ферроборате гольмия находятся в хорошем согласии с результатами измерения аналогичных зависимостей в работе [14], а также существенно дополняют их данными о магнитоэлектрической поляризации в сильных магнитных полях. Индуцированный в сильных магнитных полях рост электрической поляризации оказался в ферроборате гольмия заметно меньше, чем в ферроборате неодима в тех же условиях, что указывает на существенную зависимость магнитоэлектрических эффектов от электронной структуры редкоземельных ионов. Квантово-феноменологическое рассмотрение указывает на то, что поле  $f$ - $d$ -обмена, так же как электронная структура и магнитный момент иона, является важным фактором, определяющим магнитоэлектрическую поляризацию редкоземельных ферроборатов при индуцированном слабыми магнитными полями (менее 10 кЭ) развороте спиновой структуры в базисной плоскости в направлении, перпендикулярном внешнему полю.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 10-02-00846а, 09-02-01355, 12-02-01261).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. F. Yen, B. Lorenz, Y. Y. Sun et al., Phys. Rev. B **73**, 054435 (2006).
3. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
4. А. Н. Васильев, Е. А. Попова, ФНТ **32**, 968 (2006).
5. M. N. Popova, E. P. Chukalina, T. N. Stanislavchuk et al., Phys. Rev. B **75**, 224435 (2007).
6. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
7. H. Mo, Ch. S. Nelson, L. N. Bezmaternykh, and V. T. Temerov, Phys. Rev. B **78**, 214407 (2008).
8. Ch. Lee, J. Kang, K. H. Lee, and M.-H. Whangbo, Chem. Mater. **21**, 2534 (2009).



9. M. N. Popova, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 716 (2009).
10. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ФНТ **36**, 640 (2010).
11. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **89**, 405 (2009).
12. Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, А. М. Кадомцева и др., ЖЭТФ **138**, 226 (2010).
13. V. L. Temerov, A. E. Sokolov, A. L. Sukhachev et al., Crystallogr. Rep. **53**, 1157 (2008).
14. R. P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz et al., Phys. Rev. B **80**, 104424 (2009).
15. T. N. Stanislavchuk, E. P. Chukalina, M. N. Popova et al., Phys. Lett. A **368**, 408 (2007).
16. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats et al., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 365209 (2008).
17. A. Pankrats, G. Petrakovskii, A. Kartashev et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 436001 (2009).
18. А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов и др., ЖЭТФ **136**, 80 (2009).
19. E. A. Popova, N. Tristan, A. N. Vasiliev et al., Eur. Phys. J. B **62**, 123 (2008).
20. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
21. А. М. Кадомцева, А. К. Звездин, А. П. Пятаков и др., ЖЭТФ **132**, 134 (2007).
22. M. N. Popova, T. N. Stanislavchuk, B. Z. Malkin, and L. N. Bezmaternykh, Phys. Rev. B **80**, 195101 (2009).
23. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **87**, 45 (2008).
24. M. N. Popova, J. Rare Earths **27**, 607 (2009).
25. А. М. Кузьменко, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 318 (2011).
26. А. А. Демидов, Д. В. Волков, ФТТ **53**, 926 (2011).