

Анизотропия магнитоэлектрического эффекта в β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$

© Б.К. Пономарев, Э. Штип*, Г. Вигельманн*, А.Г.М. Янсен*, П. Видер*, Б.С. Редькин

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Grenoble High Magnetic Field Laboratory, B.P. 166,
F-38042 Grenoble Cedex 9, France

(Поступила в Редакцию 9 августа 1999 г.)

Экспериментально исследован нелинейный магнитоэлектрический эффект в метастабильной орторомбической сегнетоэлектрической сегнетоэластической парамагнитной β' -фазе $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ в магнитном поле до 20 Т при температурах 4.2 и 0.4 К. Показано, что существующие модели парамагнитноэлектрического эффекта согласуются с результатами эксперимента только при малых значениях напряженности магнитного поля. Предложен новый подход к описанию магнитоэлектрического эффекта в редкоземельных молибдатах, основанный на использовании модели одноионной магнитострикции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96806 Школа и № 98-02-16635) и Международной ассоциации ИНТАС (проект N 94-935).

Метастабильная орторомбическая сегнетоэлектрическая фаза молибдата гадолиния β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ существует при температурах ниже 159°C [1]. Молибдат гадолиния кристаллизуется при 1165°C в тетрагональную β -фазу с пространственной группой $P4_2m$. При дальнейшем охлаждении в нем происходит фазовое превращение из тетрагональной β -фазы в моноклинную α -фазу. Температура β - α превращения для $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ равна 857°C. Однако это превращение протекает очень медленно, и поэтому высокотемпературную фазу можно сохранить путем быстрого охлаждения. Если термодинамически метастабильную тетрагональную β -фазу $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ охлаждать далее, то при температуре 159°C она претерпевает второе фазовое превращение. В результате этого превращения образуется сегнетоэластическая сегнетоэлектрическая орторомбическая β' -фаза с более низкой симметрией $Pba2$. Эта фаза термодинамически также метастабильна, но кинетически она очень устойчива.

Редкоземельные ионы в редкоземельных молибдатах находятся в трехвалентном состоянии и имеют большие магнитные моменты. В молибдате гадолиния ион Gd^{3+} имеет магнитный момент $M_S = 7\mu_B$. Изменение ориентации магнитного момента редкоземельного иона под действием магнитного поля должно привести к возмущению кристаллической решетки молибдата, что не может не повлиять на электрическую поляризацию решетки сегнетоэлектрика. Поэтому естественным образом возникает вопрос о магнитоэлектрическом эффекте в редкоземельных молибдатах. Первым представителем семейства редкоземельных молибдатов, в котором наблюдался магнитоэлектрический эффект, является $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ [2]. Эффект был объяснен тем, что электрическая поляризация сегнетоэлектрической подсистемы в $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ изменялась под влиянием одноионной магнитострикции ионов Tb^{3+} . Это объяснение было подтверждено в работе [3] измерениями температурной зависимости магнитоэлектрического эффекта в $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$. Было

также экспериментально показано, что в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $T = 77\text{ K}$ в поле $H = 11\text{ T}$ магнитоиндуцированная электрическая поляризация $P \leq 10^{-10}\text{ C/cm}^2$. Это на несколько порядков меньше, чем в $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$. В работе [4] был измерен магнитоэлектрический эффект в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при температурах от 300 до 5 К при двух направлениях магнитного поля вдоль осей [100] и [010] при напряженности поля до 19Т. Изотермы $P(H)$ имели гистерезис, обусловленный дрейфом электрической поляризации. В работе [5] сообщалось о магнитном фазовом переходе парамагнетизм-антиферромагнетизм при $T \approx 0.3\text{ K}$.

В данной работе изложены результаты измерений магнитоэлектрического эффекта в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при температурах 4.2 и 0.4 К в магнитном поле до 20Т при различных направлениях магнитного поля в плоскости (001). Показано, что при понижении температуры от 4.2 до 0.4 К характер полевых зависимостей претерпевает качественные изменения. Вид угловых зависимостей при этом не изменяется. Построены зависимости электрической поляризации от приведенной намагниченности $P(m)$. Показано, что результаты расчетов с использованием приближения $P \sim m^2$ очень сильно отличаются от эксперимента. Значительно лучше согласуются с экспериментом расчеты по теории одноионной магнитострикции.

1. Образцы и эксперимент

Монокристаллы $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ были выращены методом Чохральского [6]. Образец имел форму прямоугольного параллелепипеда размером $7 \times 7 \times 1\text{ mm}$. Большая грань была параллельна плоскости (001). Перед измерениями образец был монодоменизирован. Способ монодоменизации описан в [7–9]. Измерения магнитоэлектрического эффекта в постоянном магнитном поле описаны в [10,11]. Охлаждение образца до 0.4 К осуществлялось откачкой ^3He . Электрическая поляризация измерялась

методом постоянного тока. Разность потенциалов V между электродами, нанесенными на грани образца (001), измерялась электрометром системы Keithley-617. Входная емкость электрометра составляла $C_{em} = 435.5$ pF. Емкость образца составляла $C_{sample} = 3.76$ pF. Для обеспечения достаточно большой постоянной времени входной цепи электрометра, необходимой при продолжительных измерениях в постоянном магнитном поле, параллельно образцу была подключена дополнительная емкость $C_{add} = 291$ pF. Постоянная времени входной цепи составляла несколько часов, продолжительность измерений изотермы магнитоэлектрического эффекта $P(H)$ — 10 минут, погрешность измерений — $\sim 5\%$.

Магнитоиндуцированная электрическая поляризация $P(H)$ измерялась вдоль оси [001]. Магнитное поле было приложено в плоскости (001). Угол φ между осью [010] и магнитным полем изменялся от 0° до 90° . Измерения были выполнены в магнитном поле напряженностью до 20Т. В процессе измерения изотермы $P(H)$ магнитное поле увеличивалось от нуля до максимального значения 20Т в течение 5 минут. Максимальное значение поля выдерживалось в течение примерно 30 секунд. Затем поле уменьшалось до нуля в течение 5 минут. При этом через каждую секунду производилась автоматическая запись значений магнитного поля H и разности потенциалов V между гранями образца (001).

Экспериментальные зависимости имели гистерезис. Наблюдался заметный рост абсолютного значения электрической поляризации при постоянном магнитном поле. Это обстоятельство однозначно указывало на присутствие временного дрейфа электрической поляризации образца. Поправка на дрейф определялась следующим образом. Скорость дрейфа измерялась для каждой изотермы $P(H)$ три раза: в нулевом поле непосредственно перед началом измерения изотермы, затем при максимальном значении поля и далее непосредственно после достижения полем нулевого значения. Различия между этими тремя значениями скорости дрейфа для одной и той же изотермы были невелики — порядка 10%, но для различных изотерм скорости дрейфа могли отличаться в несколько раз. Предполагалось, что скорость дрейфа для данной изотермы не зависит от времени. Она определялась как среднее от указанных трех значений. После определения скорости дрейфа для каждой изотермы вычислялась зависимость дрейфа от времени. Она вычиталась из экспериментальной временной зависимости поляризации. Время исключалось из зависимостей $P(t)$ и $H(t)$, в результате чего получались изотермы $P(H)$ с поправкой на дрейф электрической поляризации. Поправка для различных изотерм составляла от 5 до 25%. После внесения поправки изотермы $P(H)$ получались практически безгистерезисными. Направление дрейфа не изменялось при изменении знака производной магнитного поля по времени, но изменялось при изменении знака магнитоэлектрического эффекта. Дрейф происходил всегда в направлении увеличения абсолютного значения электрической поляризации.

2. Результаты

На рис. 1 изображены зависимости $P(H)$ в молибдате гадолиния при температуре 4.2 К и различных значениях φ . Зависимости $P(H)$ нелинейны. В слабых полях ниже примерно 1Т зависимости поляризации от поля квадратичны с погрешностью $\delta P/P < 8\%$. В полях выше 5Т видна тенденция к насыщению, однако при максимальном значении поля $H = 20Т$ рост поляризации не прекращается. Кривая 1 на рис. 1 измерена при $\varphi = 6.2^\circ$. При $H = 20Т$ магнитоиндуцированная электрическая поляризация составляет $P \approx 0.3 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2 = 0.0014P_s$. При увеличении φ значение поляризации уменьшается, и при $\varphi \approx 45^\circ$ изменяется знак эффекта. В интервале $45 < \varphi < 90^\circ$ зависимости $P(H)$ отличаются от таковых при $0 < \varphi < 45^\circ$ только знаком.

На рис. 2 изображены зависимости $P(H)$ при температуре 0.4К и различных значениях φ . Они качественно отличаются от соответствующих зависимостей при температуре 4.2 К. В слабых полях $H < 1Т$ наблюдается сравнительно быстрый рост электрической поляризации. При $H > 1Т$ скорость роста резко замедляется и остается практически постоянной вплоть до значений

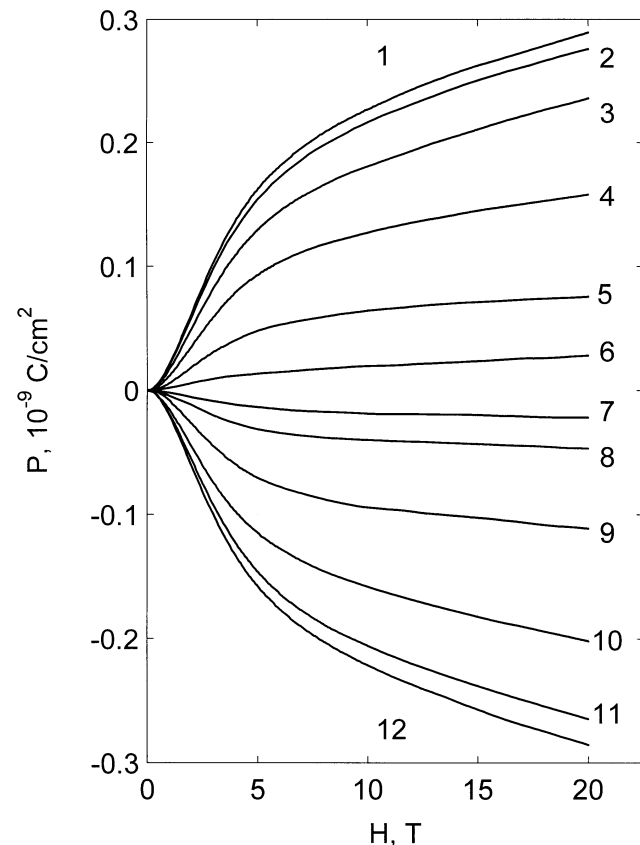


Рис. 1. Электрическая поляризация в $Gd_2(MoO_4)_3$ вдоль оси [001], индуцированная магнитным полем, приложенным в плоскости (001) при $T = 4.2$ К при различных значениях угла φ между полем и осью [010]. Кривая 1 — $\varphi = 6.2^\circ$, 2 — 10.6° , 3 — 19.5° , 4 — 28.4° , 5 — 37.3° , 6 — 43.9° , 7 — 48.4° , 8 — 50.6° , 9 — 59.5° , 10 — 68.4° , 11 — 77.2° , 12 — 95° .

$H = 20T$. Кривая 1 на рис. 2 измерена при $\varphi = 6.2^\circ$. При $H \approx 1T$ значение электрической поляризации на этой кривой достигает $P \approx 0.2 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2$. При $H = 20T$ электрическая поляризация достигает значения $P \approx 0.3 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2$.

На рис. 3 изображены приведенные зависимости $p_{red}(\varphi) = P(\varphi)/P_0$ в поле $H = 20T$ при температурах 4.2 К (кружки) и 0.4 К (треугольники). Значения P_0 получены путем аппроксимации угловых зависимостей $P(\varphi)$, измеренных в поле $H = 20T$, функцией $P(\varphi, H) = P_0(H) \cos(2\varphi)$ по методу наименьших квадратов. Они равны $P_0(4.2\text{К}) \approx P_0(0.4\text{К}) \approx 0.29 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2$. Кривая на рис. 3 рассчитана по формуле $p_{red}(\varphi) = \cos 2\varphi$. Видно, что приведенные экспериментальные угловые зависимости электрической поляризации при указанных двух температурах в поле $H = 20T$ практически не отличаются одна от другой и вполне удовлетворительно описываются указанной формулой.

На рис. 4 изображены зависимости магнитоиндуцированной электрической поляризации от приведенной намагниченности $P(m) = P(M/M_S)$. Они получены исключением магнитного поля H из экспериментальных полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ и электрической поляризации $P(H)$. Данные по намагниченно-

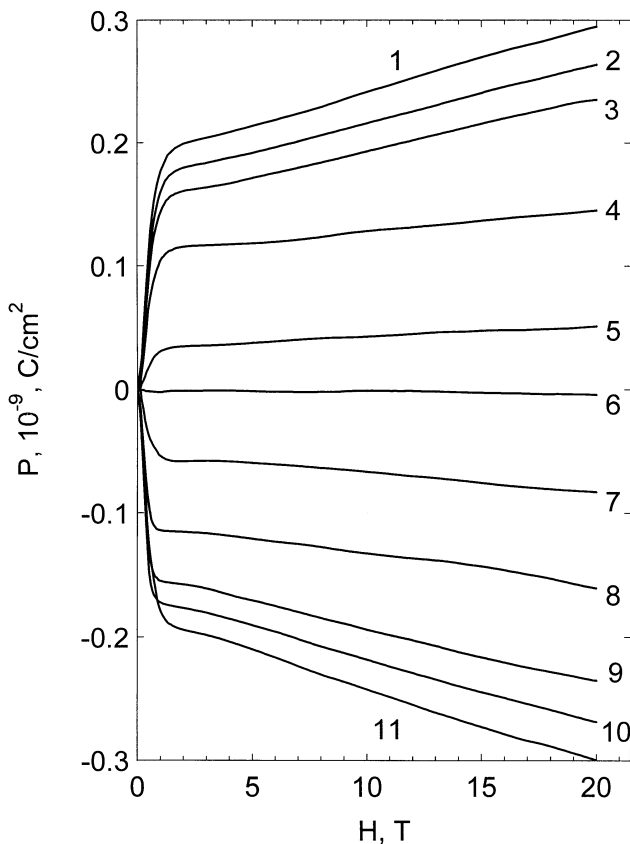


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, при $T = 0.4\text{К}$. Кривая 1 — $\varphi = 6.2^\circ$, 2 — 15.1° , 3 — 19.5° , 4 — 28.4° , 5 — 41.7° , 6 — 46.2° , 7 — 55.0° , 8 — 63.9° , 9 — 72.8° , 10 — 77.3° , 11 — 90.6° .

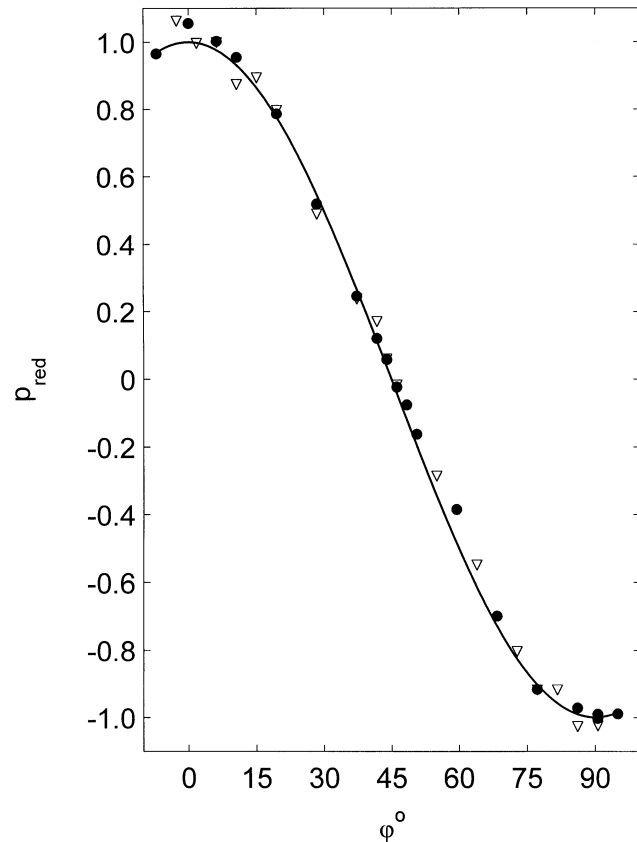


Рис. 3. Зависимости приведенной электрической поляризации $p_{red}(\varphi) = P(\varphi)/P_0$ в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ от угла φ между осью [010] и направлением магнитного поля. Напряженность магнитного поля $H = 20T$. Температура 4.2 (кружки) и 0.4 К (треугольники).

сти $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ взяты из работ [10] для температуры 4.2 К и [12,13] для температуры 0.4 К. При понижении температуры от 4.2 до 0.4 К вид зависимости $P(m)$ претерпевает качественные изменения. Это естественно, так как, согласно [5], вблизи температуры 0.3 К в молибдате гадолиния имеет место магнитный фазовый переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. При $m = 1$ зависимости $P(m)$ имеют резкую аномалию при обеих температурах. Линии на зависимостях 1 и 3, измеренных при температуре 0.4 К, проведены исключительно для удобства обзора. Линии на зависимостях 2 и 4, измеренных при 4.2 К, рассчитаны по формулам теории одноионной магнитострикции [14].

3. Обсуждение

Теория парамагнитоэлектрического эффекта, изложенная в работе [15], дает для магнитоиндуцированной электрической поляризации выражение

$$P(H) = -(1/2)\xi H^2 \sin 2\varphi. \quad (1)$$

Здесь φ — угол между тетрагональной осью c и магнитным полем. Экспериментальные угловые зависи-

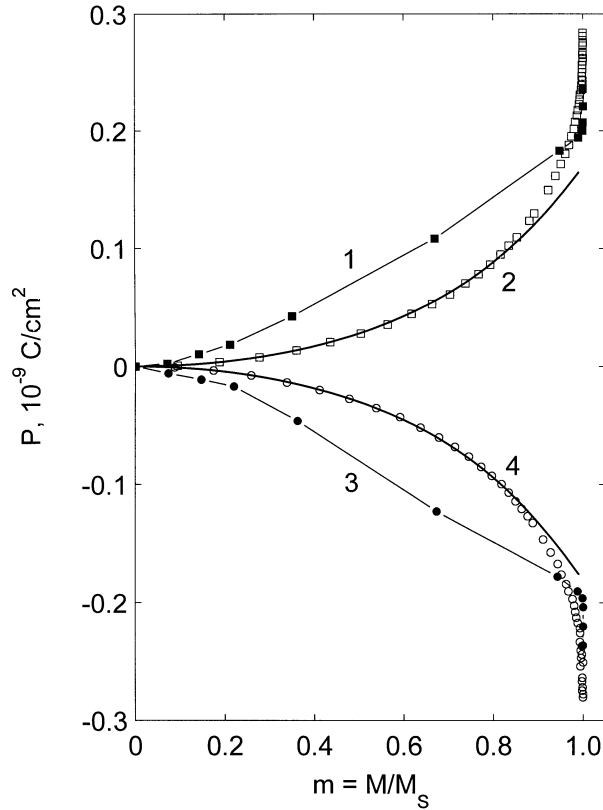


Рис. 4. Зависимость электрической поляризации в $Gd_2(MoO_4)_3$ вдоль оси [001] от приведенной намагниченности $m = M/M_s$ при различных температурах и направлениях магнитного поля. Поле вдоль оси [010]: 1 — $T = 0.4$ К; 2 — 4.2 К. Поле вдоль оси [100]: 3 — $T = 0.4$ К; 4 — 4.2 К.

мости магнитоэлектрического эффекта в $Gd_2(MoO_4)_3$, как видно из рис. 3, удовлетворительно описываются уравнением типа (1). Этого нельзя сказать о полевых зависимостях. В $Gd_2(MoO_4)_3$ при температуре 4.2 К и в достаточно слабых полях уравнение (1) описывает полевые зависимости магнитоэлектрического эффекта с постоянной $\xi \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ T}^{-2}$. Интервал значений поля, в котором уравнением (1) можно пользоваться, очень узок. При $H = 1T$ погрешность составляет 8%, а при $H = 2T$ она достигает уже 40%.

В работе [16] для магнитоиндуцированной электрической поляризации получено выражение

$$P(m) = \Gamma_1 m_x^2 + \Gamma_2 m_y^2. \quad (2)$$

Здесь $m_{x,y} = M_{x,y}/M_s$; Γ_1 и Γ_2 — константы теории. Экспериментальные зависимости $P(m)$ для $Gd_2(MoO_4)_3$ при температуре 4.2 К удовлетворительно описываются квадратичной зависимостью типа (2) только в слабых полях. При $m = 0.4$ ($H = 1T$) отклонение экспериментальной зависимости P_m от квадратичного закона составляет $\delta P/P = 0.07$, а при $m = 0.7$ — $\delta P/P = 0.2$. Отклонение расчета от эксперимента имеет систематический характер. Разброс экспериментальных значений на порядок меньше этого систематического отклонения.

Таким образом, широко используемая в литературе квадратичная зависимость электрической поляризации от намагниченности в данном случае имеет очень узкую область применимости. При $T = 0.4$ К соотношения (1) и (2) отклоняются от экспериментальных зависимостей $P(m)$ еще сильнее, чем при $T = 4.2$ К.

В работе [3] экспериментально показано, что в молибдате тербия при $T = 77-290$ К, т. е. при малых значениях m , изменение электрической поляризации под действием магнитного поля линейно зависит от одноионной магнитострикции ионов Tb^{3+} . Если предположить, что в молибдате гадолиния электрическая поляризация также линейно зависит от магнитострикции, а магнитострикция подчиняется теории одноионной магнитострикции [14], то легко получить соотношение, описывающее зависимость электрической поляризации от приведенной намагниченности,

$$P(m) = P_0 \hat{I}_{l+1/2} [L^{-1}(m)]. \quad (3)$$

Здесь P_0 — коэффициент, а $\hat{I}_{l+1/2}(x)$ — приведенная гиперболическая функция Бесселя порядка l , заданная соотношениями

$$\hat{I}_{l+1/2}(x) = \frac{I_{l+1/2}(x)}{I_{1/2}(x)}; \quad (4)$$

$$I_{l+1/2}(x) = \int_{-1}^1 P_l(y) \exp(xy) dy; \quad (5)$$

$P_l(y)$ — полином Лежандра. $L^{-1}(m)$ — обратная функция Ланжевена от приведенной намагниченности. Порядок приведенной гиперболической функции Бесселя $l = 2$ определен симметрией второго порядка зависимости $P(\varphi)$ на рис. 3. Для $l = 2$ приведенная гиперболическая функция Бесселя имеет вид

$$\hat{I}_{5/2}(x) = 1 + \frac{3}{x^2} - \frac{3}{x} \text{cth } x. \quad (6)$$

Результаты расчета при помощи соотношений (3)–(6) показаны на рис. 4 сплошными кривыми 2 и 4. Значения коэффициентов P_0 для направлений [100] и [010] равны соответственно $0.18 \cdot 10^{-9}$ и $0.17 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2$. Они подобраны таким образом, чтобы расчетные значения совпали с экспериментальными при $m = 0.8$. При таком подборе коэффициентов получается наилучшее согласие расчета с экспериментом в интервале $0 < m < 0.8$. В указанном интервале погрешность не превышает 2%. Эта погрешность имеет случайный характер. При $m > 0.8$ имеет место систематическое отклонение расчета от эксперимента. Таким образом, теория одноионной магнитострикции дает значительно лучшее согласие с экспериментом, чем квадратичное соотношение (1) и (2). Согласие расчета с экспериментом при $m < 0.8$ говорит о том, что предложенный подход правильно объясняет основные черты магнитоэлектрического эффекта в парамагнитном молибдате гадолиния при температуре 4.2 К.

Экспериментальные зависимости $P(m)$ при $T = 0.4$ К не согласуются ни с одной из рассмотренных теорий. Вид этих зависимостей качественно отличается от соотношений (1), (2) и (3). По-видимому, это связано с близостью магнитного фазового перехода при $T = 0.3$ К. В теории одноионной магнитострикции [14] рассмотрен одноподрешеточный магнетик, который в зависимости от температуры может находиться в парамагнитном или в ферромагнитном состояниях. Соотношения этой теории оказываются пригодными для описания магнитоэлектрического эффекта в молибдате гадолиния в парамагнитной области температур в значительной части интервала значений приведенной намагниченности m . Но при температуре ниже 0.3 К в молибдате гадолиния, согласно [5], возникает не ферромагнитное, а антиферромагнитное упорядочение, которое в теории одноионной магнитострикции [14] не рассмотрено. Поэтому соотношения теории одноионной магнитострикции в ее настоящей форме не могут описывать поведение магнитоэлектрического эффекта в молибдате гадолиния при $T < 0.3$ К, а также при температурах, близких к 0.3 К.

Важным результатом излагаемого исследования является существование аномалий на экспериментальных зависимостях $P(m)$ вблизи $m = 1$. Эти аномалии наблюдаются при обеих исследованных температурах. Наличие этих аномалий является единственным признаком, общим для зависимостей $P(m)$ при 0.4 и 4.2 К. Ни одно из соотношений (1)–(3) не описывает этих аномалий. Физический смысл этих аномалий состоит в том, что при некоторых значениях напряженности магнитного поля намагниченность m достигает насыщения и практически не увеличивается при увеличении поля, а электрическая поляризация P в этом интервале полей продолжает возрастать. На экспериментальной зависимости $m(H)$ при $T = 4.2$ К в поле $H = 7.5T$ достигается значение $m = 0.98$. При дальнейшем увеличении поля от 7.5 до 20Т относительный рост намагниченности составляет $\Delta m/m \approx 0.02$ [10]. Относительное увеличение электрической поляризации в этом интервале полей составляет, как это видно из рис. 1, $\Delta P/P \approx 0.4$. Этим объясняется резкое возрастание производной $\partial P/\partial m$ вблизи $m = 1$.

Одной из возможных причин существования этой аномалии может быть вклад в магнитостриксию молибдате гадолиния, связанный со смешиванием волновых функций различных мультиплетов возбужденного терма иона Cd^{3+} . В работе [17] рассчитано влияние возбужденного терма иона Cd^{3+} на вид полевой зависимости эффекта Фарадея в парамагнитном галлате-гранате гадолиния. Показано, что благодаря возбужденному терму вращение Фарадея содержит вклад, зависящий только от магнитного поля и не зависящий от намагниченности. Этот вклад может приводить к сильной зависимости эффекта Фарадея от магнитного поля в таком интервале полей, где намагниченность практически не зависит от поля вследствие парамагнитного насыщения. Этот расчет позволил дать качественное объяснение экспериментальной полевой зависимости эффекта Фарадея, полученной в [17]. Не исключено, что смешивание волновых

функций различных мультиплетов возбужденного терма иона Gd^{3+} дает аналогичный вклад в магнитостриксию молибдате гадолиния. Если это так, то понятна сильная зависимость электрической поляризации молибдате гадолиния от магнитного поля в области магнитного насыщения.

Авторы благодарят Р.З. Левитина за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] L.H. Brixner, J.R. Barkley. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland Publishing Company (1979). P. 610–655.
- [2] С.А. Иванов, В.Н. Курлов, Б.К. Пономарев, Б.С. Редькин. Письма в ЖЭТФ **52**, 7, 1003 (1990).
- [3] B.K. Ponomarev, S.A. Ivanov, B.S. Red'kin, V.N. Kurlov. Physica **B177**, 327 (1992).
- [4] B.K. Ponomarev, B.S. Red'kin, H. Wiegelmann, A.G.M. Jansen, P. Wyder, J. van Tol. Ferroelectrics Letters **18**, 3/4, 394 (1994).
- [5] R.A. Fisher, E.W. Hornung, G.E. Brodale, W.E. Giaque. J. Chem. Phys. **56**, 1, 193 (1972).
- [6] B.S. Red'kin, V.N. Kurlov, I.S. Pet'kov, S.N. Rossolenko. J. of Crystal Growth **104**, 1, 77 (1990).
- [7] Б.К. Пономарев, С.А. Иванов, Б.С. Редькин, В.Н. Курлов. Письма в ЖЭТФ **55**, 6, 353 (1992).
- [8] B.K. Ponomarev, V.D. Negrii, B.S. Red'kin, Yu.F. Popov. J. Phys. **D27**, 1995 (1994).
- [9] B.K. Ponomarev, S.A. Ivanov, Yu.F. Popov, V.D. Negrii, B.S. Red'kin. Ferroelectrics **161**, 43 (1994).
- [10] H. Wiegelmann, B.K. Ponomarev, J. van Tol, A.G.M. Jansen, P. Wyder, B.S. Red'kin. Ferroelectrics **183**, 195 (1997).
- [11] B.K. Ponomarev, Yu.F. Popov, I.M. Shmyt'ko, B.Sh. Bagautdinov, B.S. Red'kin, H. Wiegelmann, A.G.M. Jansen, P. Wyder, J. van Tol. Ferroelectrics **169**, 97 (1995).
- [12] E.W. Hornung, G.E. Brodale, R.A. Fisher, W.F. Giaque. J. Chem. Phys. **56**, 10, 5007 (1972).
- [13] G.E. Brodale, R.A. Fisher, E.W. Hornung, W.F. Giaque. J. Chem. Phys. **56**, 12, 6118 (1972).
- [14] H.B. Gallen, E. Gallen. J. Phys. Chem. Solids **27**, 8, 1271 (1966).
- [15] S.L. Hou, N. Bloembergen. Phys. Rev. **138**, 4A, A1218 (1965).
- [16] И.Е. Чупис. ФНТ **21**, 9, 941 (1995).
- [17] А.К. Звездин, С.В. Копчик, Г.С. Кринчик, Р.З. Левитин, В.А. Лысков, А.И. Попов. Письма в ЖЭТФ **37**, 7, 331 (1983).