

# Магнитоэлектрический эффект в молибдате самария

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

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 5 апреля 2001 г.)

Экспериментально исследован нелинейный магнитоэлектрический эффект в орторомбической сегнетоэлектрической сегнетоэластической  $\beta'$ -фазе молибдата самария  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  в магнитном поле до 20 Т при температурах от 4.4 до 0.43 К. Значения магнитоиндуцированной электрической поляризации в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  на порядок больше, чем в изоморфном  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Это подтверждает предложенный нами магнито-стрикционный механизм магнитоэлектрического эффекта в редкоземельных молибдатах. Обнаружено, что поляризация в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  релаксирует со временем. Постоянная времени релаксации  $\tau$  возрастает при понижении температуры от  $\tau = 10^2$  с при  $T = 4.4$  К до  $\tau \approx 10^3$  с при  $T = 0.43$  К.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-02-16635).

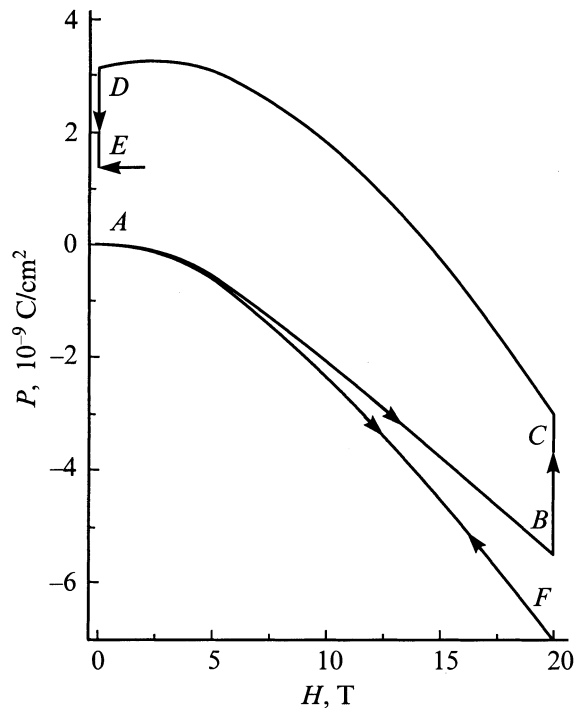
Метастабильная орторомбическая сегнетоэлектрическая сегнетоэластическая фаза молибдена самария  $\beta'$ - $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  существует при температурах ниже 197°С [1]. В работах [2–5] экспериментально исследовался магнитоэлектрический эффект (МЭЭ) в изоморфных молибдату самария соединениях  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  соответственно. При гелиевых температурах магнитоиндуцированная электрическая поляризация (МЭП) в  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$  на 2 порядка больше, чем в  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Этот результат подтверждает магнито-стрикционный механизм МЭЭ в редкоземельных молибдатах, описанный в работах [2–5]. Важно выяснить, применим ли указанный механизм для объяснения МЭЭ в других редкоземельных молибдатах. В связи с этим в данной работе экспериментально исследован МЭЭ в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Измерения выполнены при температурах от 4.4 до 0.43 К в магнитном поле до 20 Т при двух направлениях магнитного поля — вдоль осей [010] и [100].

## 1. Образцы и эксперимент

Монокристалл  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  был выращен методом Чохральского [6]. Большая грань однодоменного образца с размерами  $7 \times 7 \times 1$  мм была параллельна плоскости (001). Способ монодоменизации описан в работах [7–9], методика измерений — в работе [10]. МЭП измерялась вдоль оси [001]. Разность потенциалов между гранями образца (001) измерялась электрометром системы Keithley-617. Входная емкость электрометра составляла  $C_{em} = 435.5$  пФ, емкость образца —  $C_{sample} = 3.93$  пФ. Параллельно образцу была подключена емкость  $C_{add} = 291$  пФ. Постоянная времени входной цепи электрометра составляла  $\tau_{em} > 10^4$  с. Погрешность измерений была  $\sim 5\%$ .

## 2. Результаты

На рис. 1 изображен цикл изменений МЭП (ABCD), наблюдавшийся в однодоменном образце  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  при температуре  $T = 1.4$  К в магнитном поле, направленном вдоль оси [010]. Стрелками показано направление обхода цикла ABCD в процессе измерений. Магнит-



**Рис. 1.** Полевые зависимости МЭП в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ .  $T = 1.4$  К, поле вдоль [010]. Кривые AB и CD — экспериментальные зависимости  $P_{e\uparrow\downarrow}(H)$  в возрастающем и убывающем полях соответственно. Отрезки BC и DE — изменение МЭП со временем при  $H = 20$  Т и 0 соответственно. Кривые AF и FA — зависимости  $P_{\uparrow\downarrow}(H)$ , рассчитанные из кривых AB и CD по формулам (2) и (3) соответственно.

Время релаксации  $\tau$  магнитоиндуцированной электрической поляризации в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  при различных температурах в поле 20 Т: второй столбец — поле вдоль оси [010]; третий столбец — поле вдоль [100]

$T, \text{K}$	$\tau, \text{s}; [010]$	$\tau, \text{s}; [100]$
4.4	127	128
2.6	279	192
1.4	337	403
0.9	490	490
0.43	534	828

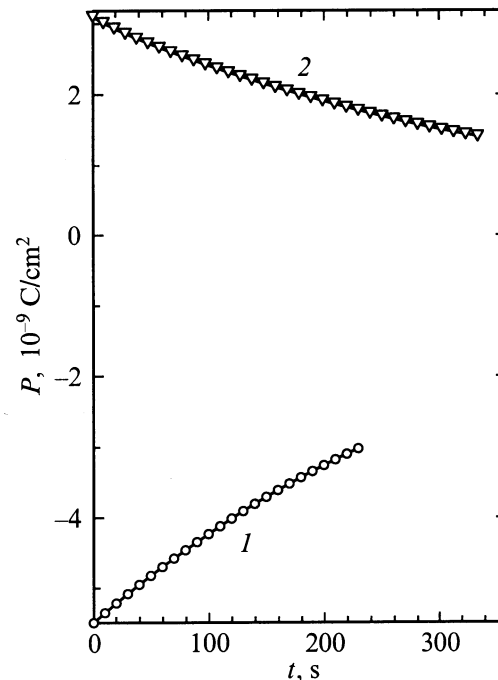
ное поле возрастало со скоростью  $dH/dt = 0.0755 \text{ T} \cdot \text{s}^{-1}$ . Зависимость МЭП от магнитного поля  $P_{e\uparrow}(H)$ , измеренная при увеличении поля от 0 до 20 Т, изображена кривой *AB* на рис. 1. Продолжительность измерения этой кривой составила 265 с. Значение МЭП в точке *B* равно  $-5.46 \cdot 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ . В точке *B* при  $H = 20 \text{ T}$  магнитное поле было зафиксировано и оставалось постоянным в течение 232 с. За это время МЭП изменилась до  $-3.01 \cdot 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$  (точка *C*). В точке *C* магнитное поле стало уменьшаться со скоростью  $dH/dt = -0.0755 \text{ T} \cdot \text{s}^{-1}$ . Кривая *CD* на рис. 1 изображает зависимость МЭП от магнитного поля  $P_{e\downarrow}(H)$ , измеренную при уменьшении поля от 20 Т до 0. В точке *D* магнитное поле достигло нуля и было зафиксировано. Значение МЭП при этом составило  $3.12 \cdot 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ . После фиксации нулевого значения магнитного поля МЭП измерялась в течение 338 с. За это время она уменьшилась до  $1.4 \cdot 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Этому изменению МЭП соответствует отрезок *DE* на рис. 1. Таким образом, МЭП в молибдате самария при фиксированном магнитном поле релаксирует. Эта релаксация не связана с утечкой заряда через входную цепь электрометра, так как времена измерений при фиксированных значениях поля 232 и 338 с на 2 порядка меньше, чем  $\tau_{\text{em}} > 10^4 \text{ s}$ . Аналогичные циклы измерения МЭП были выполнены при других ориентациях магнитного поля и значениях температуры.

На рис. 2 изображены зависимости МЭП от времени  $P_e(H = \text{const}, t)$  при  $T = 1.4 \text{ K}$  и фиксированных значениях магнитного поля. Точками обозначены экспериментальные значения МЭП, сплошные кривые рассчитаны по формуле (1) (см. далее). Кривая 1 измерена в магнитном поле  $H = 20 \text{ T}$ , направленном вдоль оси [010]. Эта кривая соответствует отрезку *BC* на рис. 1. Кривая 2 измерена в нулевом магнитном поле. Она соответствует отрезку *DE* на рис. 1 и получена непосредственно после измерения кривых *AB*, *BC* и *CD* на рис. 1. Аналогичные зависимости МЭП от времени  $P_e(H = \text{const}, t)$  при фиксированных значениях поля  $H = 20 \text{ T}$  и 0 были получены при всех других температурах и ориентациях магнитного поля. Как видно из рис. 2, зависимости

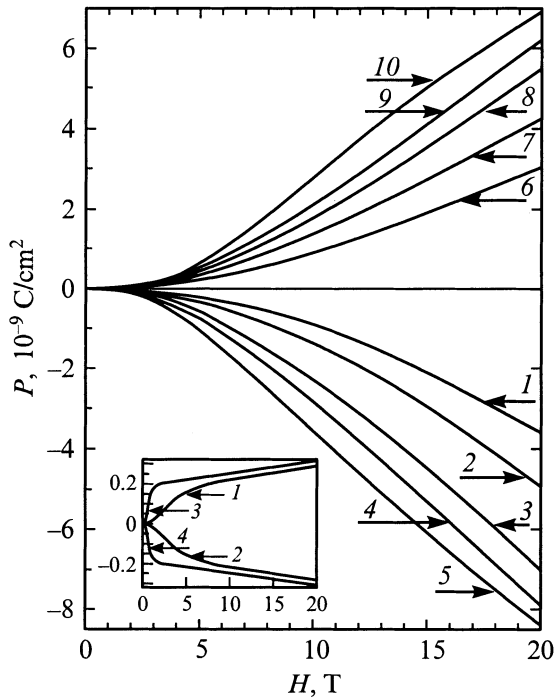
$P_e(H = \text{const}, t)$  хорошо описываются формулой

$$P_e(H = \text{const}, t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + P_R. \quad (1)$$

Остаточная поляризация  $P_R$  слабо зависит от магнитного поля и всегда мала по сравнению с  $P_0$ :  $P_R < 0.1 \cdot P_0$ . По-видимому, значение  $P_R$  зависит от предыстории образца. Для определения вида этой зависимости необходимы измерения временных зависимостей МЭП до их полной релаксации при постоянных значениях поля  $H = 20 \text{ T}$  и 0 в каждом цикле типа *ABCD*. Такие измерения требуют длительного времени и потому трудноосуществимы. Постоянная времени релаксации МЭП  $\tau$  также слабо зависит от напряженности магнитного поля. В таблице приведены значения  $\tau$  при различных температурах и направлениях магнитного поля напряженностью 20 Т. Видно, что время релаксации МЭП возрастает на порядок при понижении температуры от 4.4 до 0.43 К. Релаксация МЭП вносит заметные искажения в полевую зависимость МЭП, так как время измерения 265 с сравнимо с  $\tau$ . В результате релаксации измеренная зависимость  $P_e(H)$  содержит вклад, зависящий от времени, и заметно отличается от истинной зависимости  $P(H)$ . Из наших измерений следует, что связь между  $P_0$  и  $P_R$  можно приближенно описать соотношением  $P_R = \beta P_0$ , где  $\beta \ll 1$  — константа. В этом случае вклад, зависящий



**Рис. 2.** Зависимости МЭП в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  от времени при  $T = 1.4 \text{ K}$ . 1 (соответствует отрезку *BC* на рис. 1) —  $H = 20 \text{ T}$  вдоль оси [010]. 2 (соответствует отрезку *DE* на рис. 1) —  $H = 0$  (после цикла *ABCD* на рис. 1; поле в цикле было направлено вдоль оси [010]).



**Рис. 3.** Полевые зависимости МЭП в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  после исключения вклада, зависящего от времени (1–10). Кривые 1–5 соответствуют полю, параллельному [010], 6–10 — полю, параллельному [100]. Кривые 1, 6 —  $T = 4.4$ , 2, 7 — 2.6, 3, 8 — 1.4, 4, 9 — 0.9, 5, 10 — 0.43 К. На вставке изображены полевые зависимости МЭП в  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Единицы измерения те же, что на основном рисунке. Кривая 1 —  $T = 4.2$  К,  $H$  вдоль [010]; 2 —  $T = 4.2$  К,  $H$  вдоль [100]; 3 —  $T = 0.4$  К,  $H$  вдоль [010]; 4 —  $T = 0.4$  К,  $H$  вдоль [100].

от времени, можно исключить при помощи соотношений

$$P_{\uparrow}(H) = P_{e\uparrow}(H) + \int_0^H \frac{P_{e\uparrow}(H)}{a\tau(1+\beta)} dH, \quad (2)$$

$$P_{\downarrow}(H) = P_{e\downarrow}(H) - \int_{H_m}^H P_{e\downarrow}(H) \cdot \frac{dH}{a\tau(1+\beta)} + P_{\uparrow}(H_m) - P_{e\downarrow}(H_m). \quad (3)$$

Здесь  $P_{\uparrow\downarrow}(H)$  не зависит от времени. Стрелками  $\uparrow$  и  $\downarrow$  обозначены величины, полученные при увеличении и уменьшении поля соответственно,  $H_m$  — максимальное значение поля, достигнутое в процессе измерений,  $a = dH/dt$  — скорость изменения магнитного поля со временем,  $P_{\uparrow}(H_m)$  — значение истинной МЭП при максимальном значении поля, рассчитанное по экспериментальной кривой  $P_{e\uparrow}(H)$  при помощи формулы (2),  $P_{e\uparrow}(H_m)$  — экспериментальное значение МЭП в момент начала уменьшения поля (точка  $C$  в цикле на рис. 1). Из формул (2) и (3) видно, что при достаточно больших  $dH/dt$  зависимости  $P(H)$  и  $P_e(H)$  совпадают. Из кривых

$AB$  и  $CD$  при помощи формул (2) и (3) были получены кривые  $AF$  и  $FA$  соответственно (рис. 1). Видно, что исключение временного вклада из экспериментальных зависимостей  $P_{e\uparrow\downarrow}(H)$  дает безгистерезисную зависимость  $P(H)$ . Аналогичные результаты получены при учете релаксации для температур 0.9 и 0.43 К. При температурах 4.4 и 2.6 К рассчитанные зависимости  $P(H)$  имеют небольшой гистерезис, который в нулевом поле  $\approx 5\%$  от максимального значения МЭП для данной кривой и уменьшается до нуля при увеличении поля до максимального значения. На рис. 3 изображены зависимости  $P_{\uparrow}(H)$  в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  при различных температурах и направлениях магнитного поля, полученные после исключения временного вклада из зависимостей  $P_{e\uparrow}(H)$  (кривые 1–10). При понижении температуры МЭП возрастает по абсолютной величине. Зависимости 1 и 6, измеренные при температуре 4.4 К, хорошо описываются квадратичным по полю законом в слабых полях  $H < 5$  Т. При более высоких полях и более низких температурах этот закон перестает выполняться. На вставке к рис. 3 изображены полевые зависимости МЭП в  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , взятые из работы [5].

### 3. Обсуждение

В работе [3] был предложен магнитоэлектрический механизм МЭЭ в сегнетоэлектрических редкоземельных молибдатах. Механизм состоит в том, что магнитоэлектричество изменяет электрическую поляризацию этих сегнетоэлектрических соединений. Сравнение полевых зависимостей МЭП  $P(H)$ , полученных в данной работе для  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  (рис. 3), с результатами для  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  из работы [5] (вставка на рис. 3) качественно подтверждает применимость магнитоэлектрического механизма для объяснения МЭЭ в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Из рис. 3 видно, что МЭП в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  в 20 раз больше, чем в  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Следует учесть, что эффективный магнитный момент иона  $\text{Sm}^{3+}$  ( $\mu_{\text{eff}} = g\mu_B \sqrt{J(J+1)} = 0.845\mu_B$ ) на порядок меньше соответствующей величины для  $\text{Gd}^{3+}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 7.94\mu_B$ ). Здесь  $g$  — магнитомеханическое отношение ( $g = 2/7$  для  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $g = 2$  для  $\text{Gd}^{3+}$ ),  $\mu_B = 0.9273 \cdot 10^{-20} \text{Gs} \cdot \text{cm}^3$  — магнетон Бора,  $J$  — полное квантовое число ( $J = 5/2$  для  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $J = 7/2$  для  $\text{Gd}^{3+}$ ). Значения  $g$  и  $J$  для редкоземельных ионов взяты из работы [11]. Зависимости  $P(H)$  для  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  обнаруживают тенденцию к насыщению в сравнительно слабых полях. При температуре  $T = 4.2$  К (кривые 1 и 2 на вставке) тенденция к насыщению видна в поле  $H = 10$  Т, а при  $T = 0.4$  К (кривые 3 и 4 на вставке) — уже в поле порядка 2 Т. Соответствующие зависимости для  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  даже в поле 20 Т не проявляют признаков насыщения. Эти факты качественно согласуются с магнитоэлектрическим механизмом. Орбитальный момент иона  $\text{Sm}^{3+}$  в молибдате самария отличен от нуля ( $L = 5$ ). Это означает, что облако заряда внешних  $4f$ -электронов иона  $\text{Sm}^{3+}$  пространственно-анизотропно.

Внешнее магнитное поле изменяет ориентацию магнитного момента иона  $\text{Sm}^{3+}$ . Спин-орбитальное взаимодействие в редкоземельных ионах значительно сильнее, чем воздействие  $4f$ -электронов с кристаллическим полем. Поэтому вместе с магнитным моментом изменяет свою ориентацию облако зарядов иона  $\text{Sm}^{3+}$ . Вращение пространственно-анизотропного облака зарядов под действием внешнего магнитного поля деформирует кристаллическое окружение иона  $\text{Sm}^{3+}$  (такие деформации называются одноионной магнитострикцией), в результате чего изменяется электрическая поляризация молибдата самария. Ион  $\text{Gd}^{3+}$  имеет нулевой орбитальный момент. Это означает, что облако зарядов иона  $\text{Gd}^{3+}$  сферически симметрично. Поэтому его вращение под действием магнитного поля не деформирует кристаллическое окружение. Источником магнитострикционных деформаций в молибдате гадолиния является магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Известно, что магнитострикция, вызванная диполь-дипольным взаимодействием, на несколько порядков меньше одноионной магнитострикции. Этим объясняются наблюдаемые соотношения абсолютных значений МЭП и  $\mu_{\text{eff}}$  в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Наличие насыщения зависимостей  $P(H)$  в  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и отсутствие насыщения в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  также объясняются значениями орбитальных моментов ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Отличный от нуля орбитальный момент иона  $\text{Sm}^{3+}$  обуславливает значительно более высокое эффективное поле магнитокристаллической анизотропии в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  по сравнению с  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , где ион  $\text{Gd}^{3+}$  имеет нулевой орбитальный момент. Это объясняется тем, что поворот несферического облака зарядов  $4f$ -электронов иона  $\text{Sm}^{3+}$  приводит к увеличению энергии взаимодействия  $4f$ -электронов с кристаллическим полем, а поворот сферически-симметричного облака зарядов иона  $\text{Gd}^{3+}$  не изменяет энергию этого взаимодействия. Поэтому насыщение намагниченности, а следовательно, и насыщение зависимостей  $P(H)$  в  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  происходит при более слабых полях, чем в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Как видно из рис. 3 (кривые 1–10), абсолютные значения МЭП в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  различны для направлений магнитного поля вдоль осей [010] и [100]. Например, при температуре  $T = 0.43$  К и напряженности магнитного поля  $H = 20$  Т МЭП составляет  $-8.35 \cdot 10^{-9}$  С·см<sup>-2</sup> в поле, направленном вдоль оси [010] (кривая 5 на рис. 3), и  $6.93 \cdot 10^{-9}$  С·см<sup>-2</sup> в поле, направленном вдоль оси [100] (кривая 10 на рис. 3). Эти различия наблюдаются во всем исследованном интервале полей и температур. Аналогичные измерения для  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (кривые 1–4 на вставке рис. 3) дают практически одинаковые абсолютные значения МЭП для направлений поля вдоль [010] и [100]. Теория МЭЭ [12] дает для МЭП выражение

$$P(H) = -(1/2)\xi H^2 \sin 2\varphi. \quad (4)$$

Здесь  $\varphi$  — угол, задающий направление поля в базисной плоскости,  $\xi$  — константа. Формула (4) предсказывает

одинаковые абсолютные значения МЭП при изменении угла  $\varphi$  на  $90^\circ$ . Это предсказание не согласуется с результатами эксперимента для  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Квадратичная зависимость МЭП от поля, предсказываемая этой теорией, выполняется в случае  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  только при  $T = 4.2$  К и  $H < 5$  Т. В работе [13] для МЭП получено выражение

$$P(m) = \Gamma_1 m_x^2 + \Gamma_2 m_y^2. \quad (5)$$

Здесь  $m_{x,y}$  — компоненты намагниченности,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  — константы. Формула (5) может объяснить асимметрию абсолютных значений МЭП в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Для более детального сравнения теории [13] с поведением МЭП в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  необходимы измерения намагниченности.

Релаксация МЭП в  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ , по-видимому, вызвана эффектами экранирования электрической поляризации, рассмотренными в [14].

## 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.
- [2] С.А. Иванов, В.Н. Курлов, Б.К. Пономарев, Б.С. Редькин. Письма в ЖЭТФ **52**, 7, 1003 (1990).
- [3] В.К. Ponomarev, S.A. Ivanov, B.S. Red'kin, V.N. Kurlov. Physica **B177**, 327 (1992).
- [4] В.К. Ponomarev, B.S. Red'kin, H. Wegelmann, A.G.M. Jansen, P. Wyder, J. van Tol. Ferroelectrics Lett. **18**, 3/4, 394 (1994).
- [5] Б.К. Пономарев, Э. Штип, Г. Вигельманн, А.Г.М. Янсен, П. Видер, Б.С. Редькин. ФТТ **43**, 4, 716 (2000).
- [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] В.К. Ponomarev, V.D. Negrii, B.S. Red'kin, Yu.F. Popov. J. Phys. **D27**, 1995 (1994).
- [9] В.К. Ponomarev, S.A. Ivanov, Yu.F. Popov, V.D. Negrii, B.S. Red'kin. Ferroelectrics **161**, 43 (1994).
- [10] H. Wiegmann, В.К. Ponomarev, J. van Tol, A.G.M. Jansen, P. Wyder, B.S. Red'kin. Ferroelectrics **183**, 195 (1997).
- [11] К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А.Никитин. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. Наука, М. (1965). С. 15, 22.
- [12] S.L. Hou, N. Bloembergen. Phys. Rev. **138**, 4A, A1218 (1965).
- [13] И.Е. Чупис. Физика низких температур **21**, 9, 941 (1995).
- [14] В.М. Фридкин. Фотосегнетоэлектрики. Наука, М. (1979). С. 66.