

Взаимосвязь магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств в монокристаллах замещенных оксиборатов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.5, 0.75$)

© А.А. Дубровский, Е.В. Ерёмин, Ю.В. Пястолова, И.А. Гудим

Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: andre-do@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 октября 2024 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2024 г.

Принята к публикации 15 декабря 2024 г.

В данной работе был исследован магнитоэлектрический эффект в монокристаллическом замещенном кристалле оксиферробората $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.5, 0.75$). Данные, полученные в ходе данного эксперимента, были сопоставлены с данными эксперимента по исследованию магнитострикции. Показано, что магнитоупругое взаимодействие является причиной магнитоэлектрического взаимодействия, но в данной серии кристаллов существует конкурирующий механизм в виде увеличения подвижности ионов, который влияет на магнитоэлектрические свойства, но не влияет на магнитострикционные.

Ключевые слова: поляризация, магнитострикция, замещенный монокристалл, магнитная анизотропия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59982.264

1. Введение

Сосуществование магнитного порядка и спонтанной электрической поляризации в материалах, называемых мультиферроиками, является предметом исследований в области физики конденсированного состояния вещества. Интерес к этим системам вызван как большим количеством фундаментальных эффектов, которые демонстрируют мультиферроики [1–5], так и возможностью их практического применения [6–8]. По определению, данному в [9], к мультиферроикам можно причислить те соединения, в которых присутствуют любые два или все три типа упорядочения: спонтанный магнитный момент, спонтанный дипольный момент и спонтанная деформация.

Механизм, отвечающий за магнитоэлектрический эффект на микроскопическом уровне, остается не выясненным до конца. После экспериментального открытия линейного магнитоэлектрического взаимодействия [10] появилось множество работ, посвященных поиску и исследованию материалов, демонстрирующих подобный эффект [11–13]. Материалы, в которых наблюдается магнитоэлектрический эффект, показывают зависимость поляризации от приложенного магнитного поля. Также считается, что к поляризационным эффектам может приводить магнитоупругое взаимодействие [14].

Среди веществ, в которых наблюдается магнитоэлектрический эффект, выделяется семейство боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$, где R — редкоземельный ион или Y, а M — ион Al, Fe, Ga, Sc, Cr. Кристаллы этого семейства имеют пространственную группу $R32$ [15], что определяет отсутствие центра инверсии. Подрешетка из октаэдров MO_6 образует геликоидальную цепочку

вдоль c -оси с обменным взаимодействием между $3d$ -элементами, ионы редкоземельного элемента, образуя призмы RO_6 , изолированы друг от друга треугольниками BO_3 , и как следствие взаимодействие типа $R\text{—O—R}$ отсутствует [16]. Как треугольники BO_3 , так и RO_6 призмы связаны с тремя цепочкам MO_6 (рис. 1).

В работе [17] было показано, что переходный элемент, например, железо, не является необходимым для наличия магнитоэлектрического эффекта в оксиборатах со структурой хантита. Также было показано, что величина магнитоэлектрической поляризации в системах $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ обусловлена главным образом величиной магнитострикции в этих соединениях [18]. Для проверки данного тезиса необходимо было произвести измерения поляризации и магнитострикции на системе, содержащей разную концентрацию редкоземельного иона, так как именно эта подсистема отвечает за величину магнитострикции [18].

Среди ферроборатов с одним типом редкоземельного иона выделяется система $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в данных монокристаллах были обнаружены наибольший магнитоэлектрический эффект [19] и гигантский магнитодиелектрический эффект [20]. Для понимания роли ионов Sm^{3+} и Fe^{3+} в формировании магнитной структуры, спонтанной поляризации, магнитоэлектрической поляризации и магнитострикции в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ можно провести исследования и дальнейший сравнительный анализ ферроборатов с последовательным замещением ионов самария другими редкоземельными элементами. В частности, таким удобным замещающим элементом является лантан. Во-первых, он немагнитный, а значит, не будет оказывать влияние на магнитную анизотропию в кристалле $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Во-вторых, он имеет наибольший среди редкоземельных элементов ионный

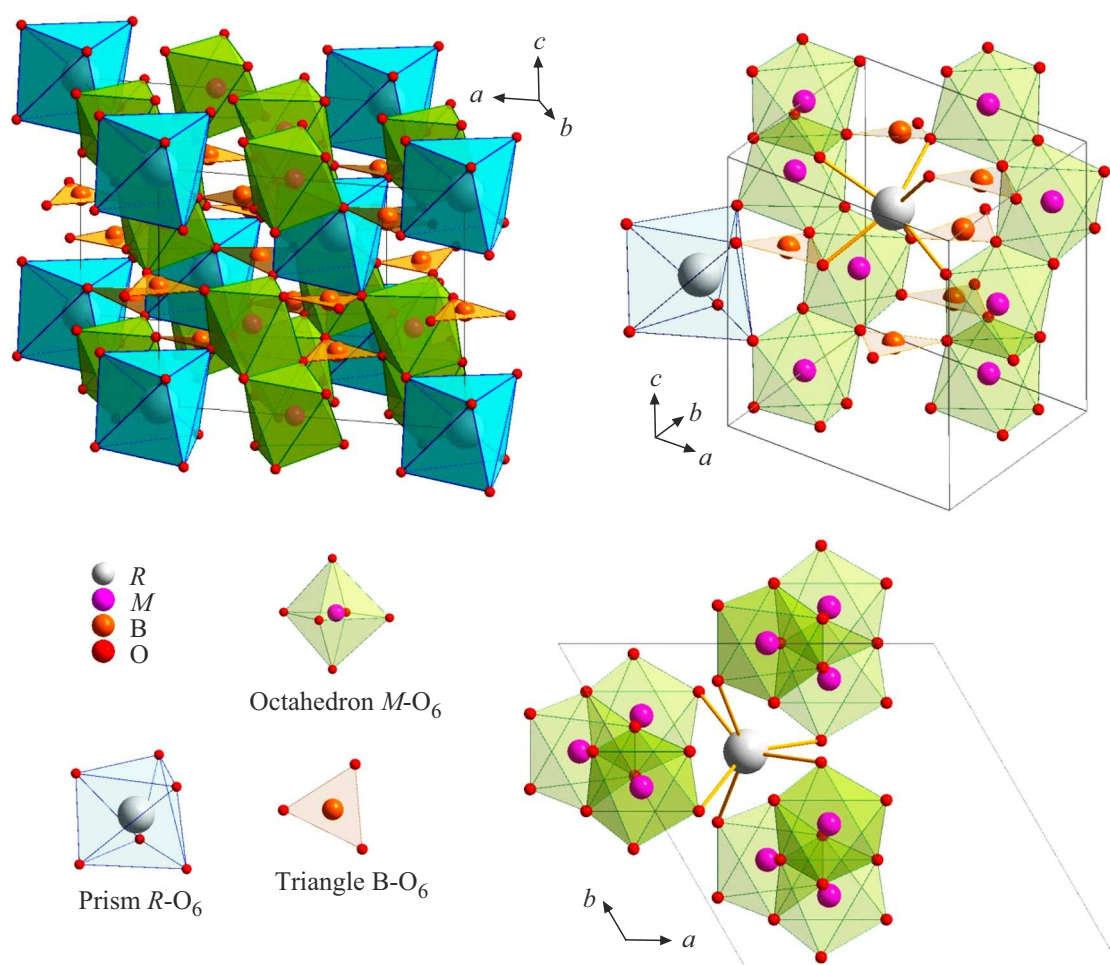


Рис. 1. Элементарная ячейка боратов $RM_3(BO_3)_4$ и ее элементы.

радиус, а это может повлиять на подвижность катионов в локальном анионном окружении, что в свою очередь приведет к изменению магнитоэлектрических свойств. Магнитные свойства исследуемой системы были исследованы в [21].

В данной работе мы приводим исследование магнитоэлектрического эффекта и магнитострикции в замещенных ферроборатах самария $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$, где $x = 0, 0.5$ и 0.75 .

2. Эксперимент

Для измерения магнитоэлектрической поляризации на грани исследуемого образца, приготовленного в виде плоскопараллельной пластинки (плоскости граней перпендикулярны „оси a “) наносились электроды из эпоксидной смолы с проводящим наполнителем. Заряд, возникающий на образце вследствие магнитоэлектрического эффекта, измерялся электрометром Keithley 6517В. Магнитное поле прикладывалось вдоль кристаллографической оси 2-го порядка „оси a “ (направление x) и вдоль „оси b “ (направление y), перпендикулярной „оси a “ и „оси c “.

Зависимости магнитострикции были измерены в лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша в установке, описанной в [22] в 2016. Ориентация кристаллов для проведения стрикционных исследований осуществлялась так же, как и для измерения поляризации.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости магнитоэлектрической поляризации $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$, индуцированной вдоль направления x измеренной в различных полях при различных направлениях магнитного поля, приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что ниже температуры Нееля наблюдается отличная от нуля электрическая поляризация. Важно отметить, что величина спонтанной электрической поляризации очень неодинакова для различных составов (при $T = 4.2\text{ К}$ — $P_x = 19\text{ }\mu\text{C/m}^2$ ($x = 0$); $P_x = 40\text{ }\mu\text{C/m}^2$ ($x = 0.5$); $P_x = 18\text{ }\mu\text{C/m}^2$ ($x = 0.75$)). Как известно отличная от нуля электрическая поляризация должна быть вызвана факторами, которые понижают симметрию кристалла. Предполагается, что таким фактором может быть вызвана одноосная анизотропия,

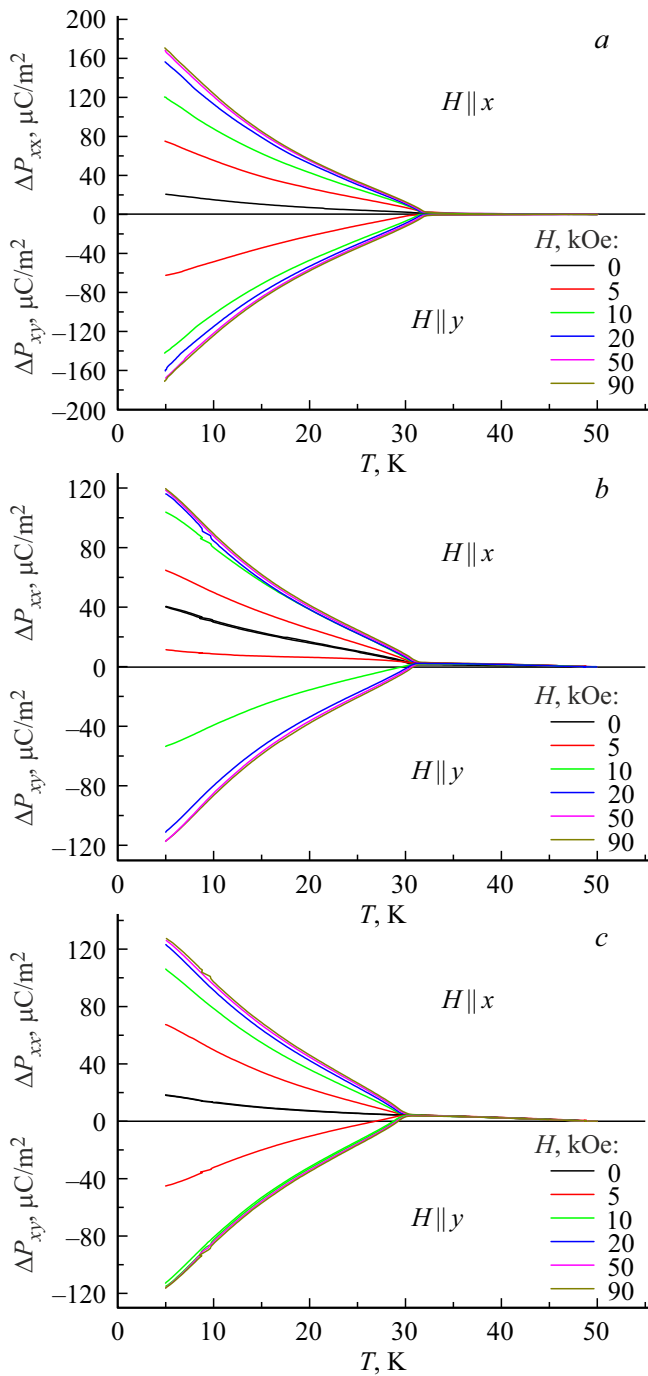


Рис. 2. Температурные зависимости магнитоэлектрической поляризации, $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренной в различных полях: $a - x = 0$, $b - x = 0.5$, $c - x = 0.75$.

наведенными механическими напряжениями за счет магнитоупругих взаимодействий [14]. Таким образом, оказывается, что наибольшие напряжения наблюдаются тогда, когда ионов самария и лантана примерно поровну.

При увеличении магнитного поля наблюдается увеличение (уменьшение) электрической поляризации для направления магнитного поля параллельно оси x (оси y). В высоких полях (больше 20 kOe) величины магни-

тоэлектрической поляризации P_{xx} и P_{xy} практически равны по модулю для каждого из составов.

Мы предполагаем, что при замещении ионов самария Sm^{3+} ионами лантана La^{3+} имеет место два конкурирующих процесса. С одной стороны уменьшение ионов самария должно приводить к уменьшению величины магнитоэлектрического эффекта, так как показано, что в ферроборатах за магнитоэлектрический эффект преимущественно ответственна редкоземельная подсистема [23].

С другой стороны, ионы лантана La^{3+} имеют наибольший среди редкоземельных элементов ионный радиус, а это должно повлиять на подвижность катионов в локальном анионном окружении, в итоге должен увеличиться магнитоэлектрический эффект.

Как видно из сравнения рис. 2, a и b первый процесс преобладает над вторым. Однако при сравнении рис. 2, b и c можно сделать вывод, что оба эти процесса уже уравниваются друг друга, в результате чего величина магнитоэлектрической поляризации в больших полях (> 20 kOe) для составов $x = 0.5$ и 0.75 практически равны друг другу.

Изменение магнитоупругих свойств в зависимости от содержания ионов Sm^{3+} можно проследить с помощью исследования магнитострикции. Такая работа была проведена на всех составах в магнитных полях до 14 Т. Полевые зависимости магнитострикции вдоль направления x и ориентации магнитного поля вдоль x представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что кривые магнитострикции $\Delta x(H_x)/x(0)$ по своей форме близки к полевым зависимостям магнитоэлектрической поляризации P_{xx} , приведенными на рис. 4. В относительно невысоких полях (10–20 kOe) обе величины резко возрастают, что связано с установлением однородного антиферромагнитного упорядочения во всем объеме кристалла.

В работе [24] в рамках симметричного подхода для редкоземельных ферроборатов было объяснено поведение магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств. Было показано, что продольные поляризации и магнитострикция $(u_{xx} - u_{yy})$ складываются из вкладов, связанных как с антиферромагнитным параметром порядка L , так и с магнитными моментами m_i редкоземельных ионов:

$$P_x = c_1 L_y L_z + c_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left\{ c_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + c_4 m_{iz}^2 H_y + c_5 m_{iz} m_{iy} \right\}, \quad (1)$$

$$u_{xx} - u_{yy} = b_1 L_y L_z + b_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left\{ b_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + b_5 m_{iz} m_{iy} \right\} \quad (2)$$

суммирование ведется по двум редкоземельным подрешеткам $i = 1, 2$. Из-за того, что все редкоземельные ионы занимают одинаковые кристаллографические позиции и различаются лишь за счет обменного поля,

действующего на них, коэффициенты b_i , c_i одинаковы для обеих подрешеток.

В случае анизотропии типа „легкая плоскость“, когда магнитные моменты ионов железа и редкой земли лежат в плоскости, запись упрощается:

$$P_x = c_2(L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \{c_3(m_{ix}^2 - m_{iy}^2)\}, \quad (3)$$

$$u_{xx} - u_{yy} = b_2(L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \{b_3(m_{ix}^2 - m_{iy}^2)\}. \quad (4)$$

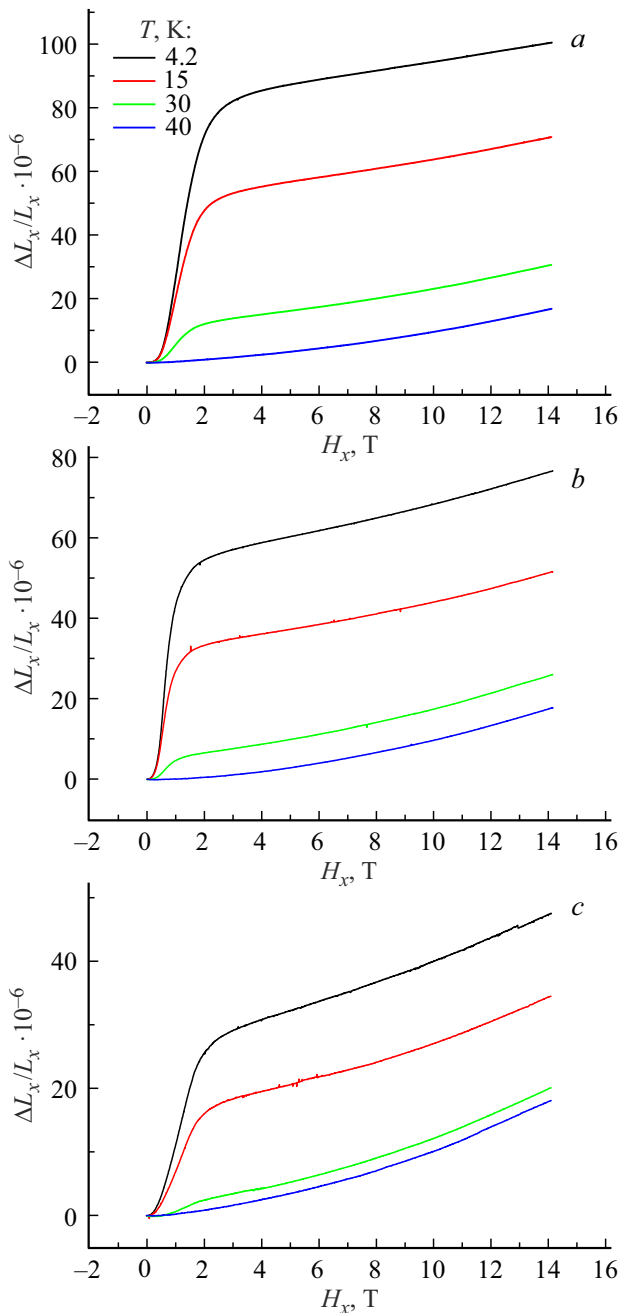


Рис. 3. Полевые зависимости магнитострикции $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренной в различных температурах: a — $x = 0$, b — $x = 0.5$, c — $x = 0.75$.

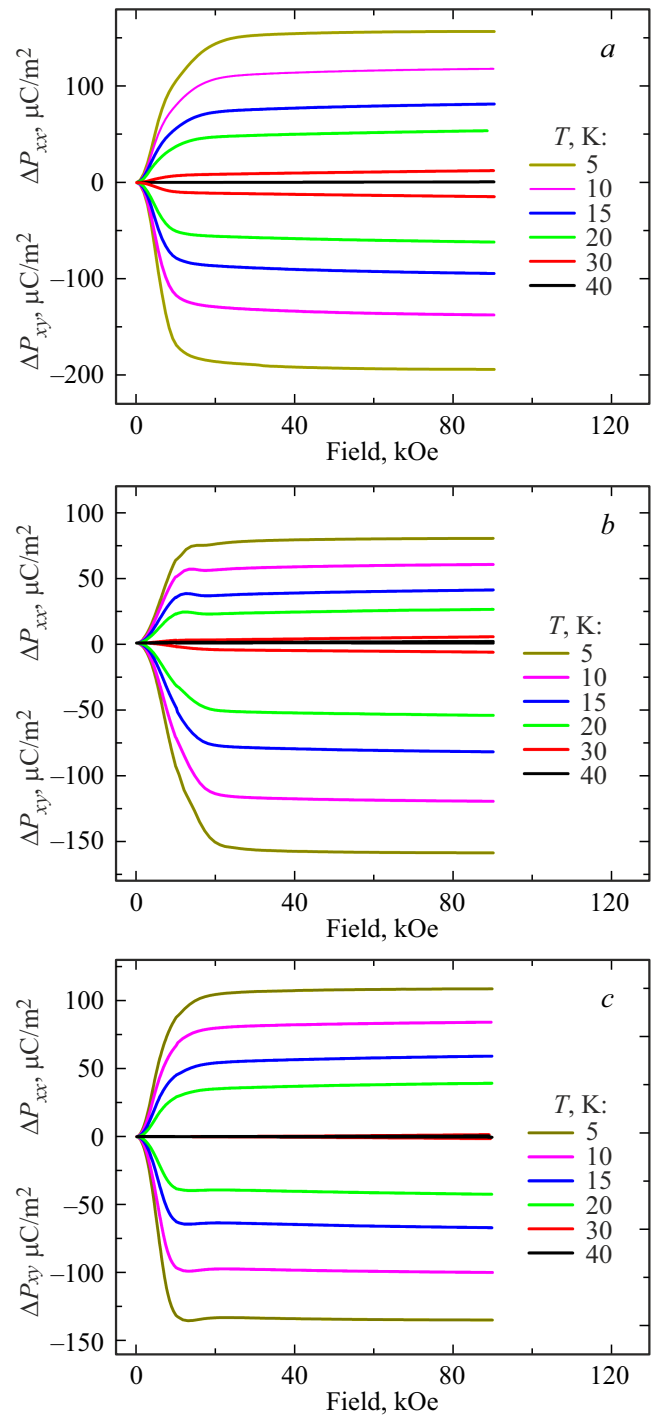


Рис. 4. Полевые зависимости магнитоэлектрической поляризации, $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$: a — $x = 0$, b — $x = 0.5$, c — $x = 0.75$.

Как видно из формул (3), (4) переход в одноосное антиферромагнитное состояние должен сопровождаться скачком поляризации и магнитострикции в легкочисленных ферроборатах, что и наблюдается на рис. 3 и 4. В нашем случае первоначально неоднородное состояние связано с наличием антиферромагнитных доменов. Также из этих выражений видно, что в нашем

случае величины магнитоэлектрической поляризации и магнитострикции должны уменьшаться по мере уменьшения содержания ионов Sm^{3+} , что и наблюдается для магнитострикции (рис. 3). Для магнитоэлектрической поляризации ситуация немного другая. Уменьшение ионов самария с одной стороны приводит к уменьшению эффекта (формула (3)), с другой стороны, ведет к увеличению подвижности ионов, ответственных за магнитоэлектрическую поляризацию.

4. Заключение

Обнаружена корреляция магнитоэлектрических и магнитострикционных свойств для продольного эффекта. Высказано предположение, что изменение величины магнитоэлектрического эффекта по мере замещения ионов самария Sm^{3+} ионами лантана La^{3+} можно объяснить искажением кристаллического поля, вызванного локальными искажениями анионного окружения редкоземельного иона. Таким образом, магнитоэлектрическая поляризация в $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с увеличением x не уменьшается монотонно в противоположность изменению магнитострикции. По всей видимости, магнитоупругое взаимодействие является причиной магнитоэлектрического взаимодействия, но в данном случае существует конкурирующий механизм в виде увеличения подвижности ионов, который влияет на магнитоэлектрические свойства, но не влияет на магнитоупругие.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках базового проекта Института физики им. Л.В. Киренского Федерального исследовательского центра „Красноярский научный центр“ Сибирского отделения Российской академии наук.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kenta Kimura, Hiroyuki Nakamura, Kenya Ohgushi, Tsuyoshi Kimura. *Phys. Rev. B* **78**, 140401 (2008).
- [2] J. Hwang, E.S. Choi, H.D. Zhou, J. Lu, P. Schlottmann. *Phys. Rev. B* **85**, 024415 (2012).
- [3] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature (London)* **426**, 55 (2003).
- [4] A.I. Popov, D.I. Plokhov, A.K. Zvezdin. *Phys. Rev. B* **87**, 024413 (2013).
- [5] X.K. Wei, T. Zou, F. Wang, Q.H. Zhang, Y. Sun, L. Gu, A. Hirata, M.W. Chen, Y. Yao, C.Q. Jin, R.C. Yu. *J. Appl. Phys.* **111**, 073904 (2012).
- [6] D. Lebeugle, A. Mougin, M. Viret, D. Colson, L. Ranno. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257601 (2009).
- [7] R. Ramesh, N.A. Spaldin. *Nature Mater.* **6**, 21 (2007).
- [8] Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, T. Kimura. *Nature Mater.* **9**, 797 (2010).
- [9] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [10] G.T. Rado, V.J. Folen. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 310 (1961).
- [11] M. Fiebig. *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).
- [12] J.E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia, C. Mazzoli, J. Herrero-Martin, R. Feyerherm, E. Dudzik, C. Hess, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Büchner, J. Geck. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 267202 (2012).
- [13] R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. *Phys. Rev. B* **80**, 104424 (2009).
- [14] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. *ФНТ* **36** (6), 640 (2010).
- [15] J.-C. Joubert, W.B. White, R. Roy. *J. Appl. Crystallogr.* **1**, 318 (1968).
- [16] J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, W.B. White, R. Roy. *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).
- [17] R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. *Phys. Rev. B* **81**, 220402 (R) (2010).
- [18] V.I. Zinenko, M.S. Pavlovskiy, A.S. Krylov, I.A. Gudim, E.V. Eremin. *JETP* **117**, (2013).
- [19] Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов. *ЖЭТФ* **138**, 226 (2010).
- [20] А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, А.С. Нарижная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. *Письма в ЖЭТФ* **93**, 305 (2011).
- [21] Е.В. Еремин, Н.В. Волков, В.Л. Темеров, И.А. Гудим, А.Ф. Бовина. *ФТТ* **57** (3), 556 (2015).
- [22] V.I. Nizhankovskii. *Eur. Phys. J. B* **71**, 55 (2009).
- [23] A.L. Freydan, A.D. Balaev, A.A. Dubrovskiy, E.V. Eremin, V.L. Temerov, I.A. Gudim. *Journal of Applied Physics* **115**, 174103 (2014).
- [24] А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова. *Письма в ЖЭТФ* **83** (11), 600 (2006).

Редактор К.В. Емцев