

Магнитодиэлектрический и магнитопьезоэлектрические эффекты в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

И.В. Билыч¹, К.Р. Жеков¹, Т.Н. Гайдамак¹, И.А. Гудим², Г.А. Звягина¹, В.Д. Филь¹

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: fil@ilt.kharkov.ua

²Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН
Академгородок, 50, г. Красноярск, 660036, Россия

Статья поступила в редакцию 28 июля 2016 г., опубликована онлайн 24 октября 2016 г.

Систематически исследованы магнитодиэлектрический (магнитоемкость) и магнитопьезоэлектрические эффекты в ферроборате неодима. Подтверждено существование обнаруженного ранее в ферроборате самария магнитопьезоэлектрического эффекта, заключающегося в косвенной перенормировке пьезомодуля в результате совместного действия магнитоэлектрического и магнитоупругого механизмов. Обнаружены проявления эффекта нового типа — прямая перенормировка пьезоэлектрического взаимодействия в магнитоупорядоченной фазе. Оценено соотношение вкладов редкоземельной и железной систем в магнитоэлектрическое взаимодействие. Показано, что последняя играет роль балласта, затрудняющего ориентационные колебания магнитной структуры в целом. На плоскости H – T параметров определены границы существования геликоидальной фазы. Дана феноменологическая интерпретация изученных эффектов.

Систематично досліджено магнітодіелектричний (магнітоємність) та магнітоп'єзоелектричні ефекти в ферробораті неодиму. Підтверджено існування магнітоп'єзоелектричного ефекту, що полягає в непрямій перенормировці п'єзомодуля в результаті спільної дії магнітоелектричного й магнітопружного механізмів, який раніше був виявлений в ферробораті самарію. Виявлено прояви ефекту нового типу — прямої перенормировки п'єзоелектричної взаємодії у магнітовпорядкованій фазі. Оцінено співвідношення внесків рідкісноземельної й залізної систем у магнітоелектричну взаємодію. Показано, що остання відіграє роль баласту, який утрудняє орієнтаційні коливання магнітної структури в цілому. На площині H – T параметрів визначено границі існування гелікоїдальної фази. Наведено феноменологічну інтерпретацію вивчених ефектів.

PACS: **75.85.+t** Магнитоэлектрические эффекты, мультиферроики;
77.65.-j Пьезоэлектричество и электромеханические эффекты.

Ключевые слова: магнитоэлектрические, пьезоэлектрические магнитоупругие эффекты, мультиферроики.

В работе [1] нами было сообщено об обнаружении в ферроборате самария гигантского магнитопьезоэлектрического эффекта (МПЕ): более чем двукратном росте эффективного пьезомодуля в антиферромагнитной фазе и подавлении этого роста сравнительно небольшим магнитным полем. Было показано, что эффект возникает в результате совместного действия магнитоэлектрического и магнитоупругого механизмов, приводящего также к заметному уменьшению скорости звука вдоль некоторых направлений. Эти измерения, вкпе с исследованием магнитоемкости (МЕ), при определенной геометрии эксперимента позволили восстановить параметры магнито-

электрического и магнитоупругого взаимодействий. В [1] были также приведены предварительные результаты исследований ферробората неодима, указывающие на более слабое проявление МПЕ в этом материале. Отметим и относительно небольшую величину МЕ, краткие сведения о которой без обсуждения приведены в [2]. Такой результат показался нам странным в свете литературных данных [3,4], свидетельствующих о практически одинаковых величинах индуцированной магнитным полем электрической поляризации, регистрируемых в этих соединениях, и мотивировал проведение детальных исследований МПЕ и МЕ в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

$\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, как и многие другие соединения этой группы, относится к нецентросимметричному кристаллографическому классу $R32$. Сведения о практически совпадающих в парафазе величинах упругих и пьезоэлектрических модулей для неодимового и самариевого составов представлены нами ранее [5]. Ниже температуры Нееля ($T_N \sim 32$ К) спины железа антиферромагнитно упорядочиваются в плоскости (001) в легкоплоскостную конфигурацию, главной причиной появления которой считается взаимодействие с анизотропными редкоземельными (РЗМ) ионами. Далее при температуре T_{IC} (13–20 К, в зависимости от образца) в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, согласно нейтронным данным [6,7], появляется несоразмерная геликоидальная фаза с зависящим от температуры волновым вектором, параллельным оси третьего порядка.

Электрическая поляризация \mathbf{P} изучена в [4], магнитная восприимчивость — в [8]. В магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ ($x \parallel C_2, z \parallel C_3$, где C_2 и C_3 — оси симметрии тригонального кристалла) P_x быстро возрастает, достигая значений ~ 400 мкКл/м² при $H \sim 1$ Тл. На этом этапе роль магнитного поля сводится только лишь к установлению в образце монокломенного (спин-флоп) состояния, и P_x в каждом домене от H не зависит. При дальнейшем увеличении поля P_x начинает падать, меняя знак в некотором поле H_0 . Авторы [4] связывают такое поведение с совместным вкладом полей внешнего и обменного H_{ex} , создаваемого на ионах Nd атомами железа. Оценка величины H_{ex} дает от 5 Тл [4] до 8 Тл [8]. По-видимому, наиболее близкое к истине значение $H_{ex} = 7,3$ Тл, полученное при анализе полного массива данных по магнитной восприимчивости, приведено в [9].

В настоящем сообщении изложены результаты комплексных исследований МПЕ, МЕ и скорости звука в ферроборате неодима на частотах ~ 50 МГц, аналогичные проведенным ранее в самариевом соединении. Подробно измерительная процедура МПЕ и МЕ эффектов изложена в [1], но для простоты восприятия кратко повторим ее в данном контексте. Изучается прохождение сигналов через дифференцирующую RC цепочку, емкость которой сформирована исследуемым образцом. В ε -эксперименте цепочка возбуждается электрическим радиоимпульсом, и выходной сигнал пропорционален диэлектрической проницаемости образца. В p -эксперименте передающий интерфейс образца возбуждается импульсом упругой волны, и электрический отклик возникает вследствие пьезоэлектрического взаимодействия. Его величина пропорциональна пьезомодулю e и обратно пропорциональна ε . После прохождения дифференцирующей цепочки зависимость от ε выпадает, и выходной сигнал (запаздывающий потенциал) содержит информацию о поведении пьезомодуля. Подчеркнем, что анализируется именно запаздывающий потенциал, скорость которого совпадает со скоростью электромагнитной волны в образце. В p -эксперименте

наблюдаются также более медленные сигналы, приходящие на приемный интерфейс со звуковой задержкой. На них оказывают влияние как e и ε , так и поглощение в образце, поэтому поведение этих сигналов специально не изучалось. Все измерения, включая скорость звука, проведены на аппаратуре, описанной в [10].

Монокристаллические слитки $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ получены по технологии, описанной в [11]. Исследовались два образца, вырезанные из одного слитка. Образец Nd1 имел размеры $4 \times 3,8 \times 2,9$ мм (соответственно вдоль осей $x \times y \times z$), образец Nd2 — $1,5 \times 2,6 \times 1,8$ мм. Получены следующие результаты:

1. В отсутствие магнитного поля диэлектрическая проницаемость ниже температуры Нееля начинает возрастать с наклоном, близким к линейному (рис. 1). Скорость роста в обоих образцах практически совпадает, но она примерно в 6 раз меньше, чем в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [1]. При температурах 15–20 К (в зависимости от образца) рост ε сменяется небольшим спадом. Результат измерения ε для Nd2 близок к представленному в [2]. Мы ассоциируем зависящую от образца точку перегиба на $\varepsilon(T)$ с появлением геликоидальной фазы [6,7]. Переход к геликоиду гистерезисный, что можно заключить из данных для Nd1. Для большей убедительности на вставке к рис. 1 приведено изменение ε в небольшом магнитном поле, при котором отмеченный гистерезис более очевиден.

Изменение пьезомодуля e_{11} , измеренное в Nd1, приведено на рис. 2. Этот параметр может быть измерен либо при возбуждении образца деформацией u_{xx} (рис. 2(б)), либо деформацией u_{xy} (рис. 2(а)). В последнем случае регистрируемые изменения, как и следует из феноменологического анализа (см. ниже), в два раза

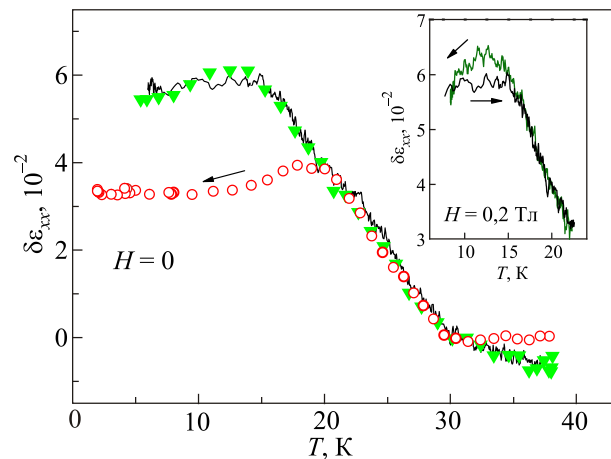


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость относительных изменений диэлектрической проницаемости в отсутствие магнитного поля: \blacktriangledown — Nd1, T вниз; сплошная линия — T вверх; \circ — Nd2, T вниз. Вставка: то же для Nd1 в слабом поле, направление изменения температуры указано стрелками.

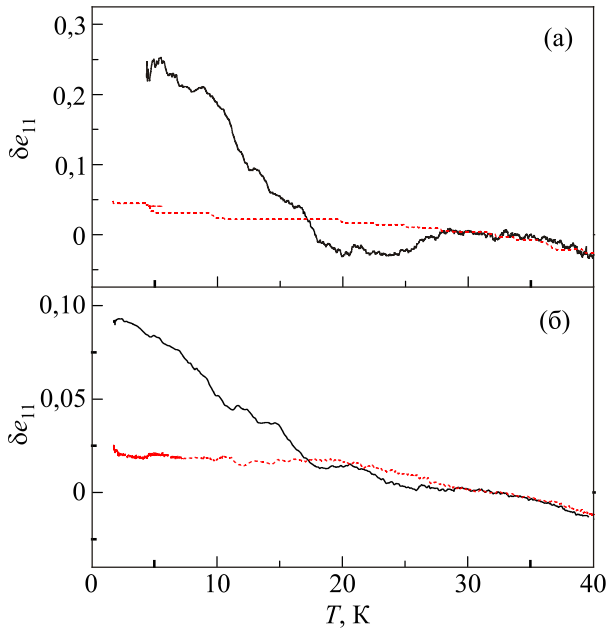


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость относительных изменений пьезомодуля. Образец Nd1: (а) возбуждение u_{xy} , (б) возбуждение u_{xx} , пунктир — фоновый сигнал.

больше. Для ориентировки на рис. 2 приведены также фоновые температурные изменения пьезомодуля, полученные при соответствующей ориентации \mathbf{H} , превышающего поле спин-флопа (также см. ниже). Характер изменения e_{11} отличается от такового в самариевом составе. В последнем пьезомодуль изменялся практически по тому же закону, что и диэлектрическая проницаемость [1]. В обсуждаемом случае e_{11} вначале определенно падает, и только ниже 20 К начинается его рост.

2. Поведение диэлектрической проницаемости в магнитном поле, ориентированном в базовой плоскости, представлено на рис. 3. Для этих зависимостей характерно скачкообразное и гистерезисное изменение ϵ в полях ~ 1 Тл. «Направление» скачка зависит от ориентации \mathbf{H} в базовой плоскости, в то время как его положение от таковой не зависит (рис. 4). Мы полагаем, что скачок соответствует переходу от геликоидальной структуры к спин-флоп фазе (или наоборот), а его гистерезис свидетельствует, что эта перестройка проходит по сценарию фазового превращения I рода. Фрагмент H - T диаграммы для Nd1 с линией, отделяющей геликоидальную фазу от легкоплоскостной (и спин-флоп) фазы, приведен на рис. 5. Он получен комбинацией данных температурных и полевых сканов. В целом эти результаты близки к полученным ранее при исследовании скорости и затухания звука в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [12].

Характер изменений пьезомодуля с магнитным полем иллюстрирует рис. 6. Как и при измерениях $\epsilon(H)$, наблюдается скачкообразное изменение e_{11} с зависящим от ориентации \mathbf{H} «направлением» скачка.

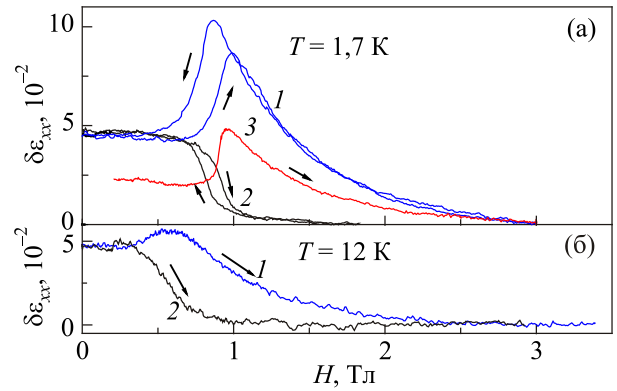


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Полевые зависимости относительных изменений диэлектрической проницаемости при $T = 1,7$ К (а) и 12 К (б): Nd1, $\varphi_H = \pi/4$ (1), Nd1, $\varphi_H = 0$ (2); Nd2, $\varphi_H = \pi/4$ (3), направление изменения магнитного поля указано стрелками.

Перейдем к изложению феноменологической интерпретации наблюдаемых особенностей отклика $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ на внешние электрическое и упругое поля. В целом применяемый подход, несмотря на некоторое отличие в деталях, близок к использованному в [1].

Вначале напомним, что магнитная ячейка ферроборатов содержит антитрансляцию. По этой причине в разложения термодинамических потенциалов магнитные векторы входят только в четной степени. В частности, пьезомагнетизм и линейный магнитоэлектрический эффект в ферроборатах запрещены.

В ферроборатах обмен внутри редкоземельной системы пренебрежимо мал. Система РЗМ ионов поляризована обменными полями $\pm H_{ex}$, действующими со стороны антиферромагнитных железных подрешеток. С другой стороны, РЗМ ионы перенормируют взаимодействие последних, в значительной мере определяя их анизотропию. Особенностью $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является

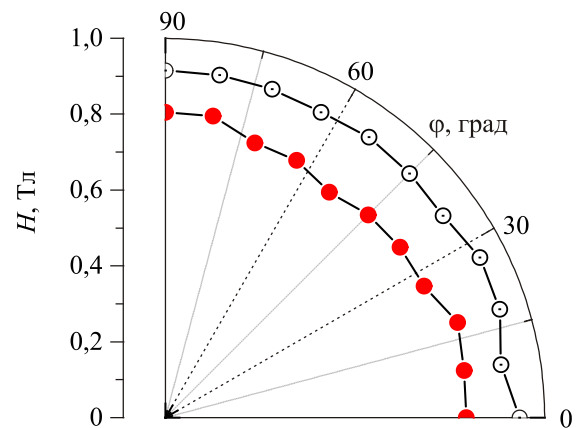


Рис. 4. Анизотропия поля перехода геликоид–спин-флоп фаза в базовой плоскости: Nd1, $T = 1,7$ К. Светлые символы — возрастающее поле, темные — убывающее.

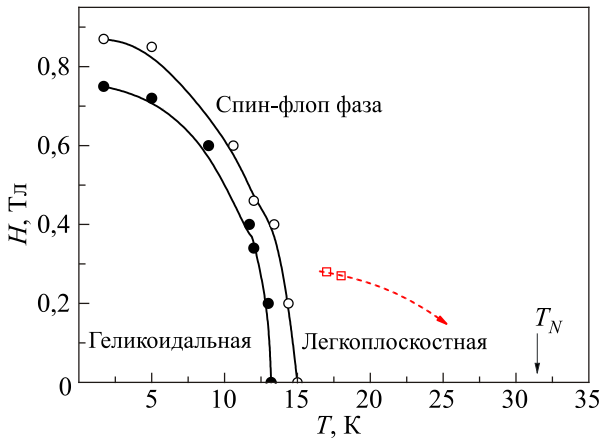


Рис. 5. H - T фазовая диаграмма. Образец Nd1. Светлые точки — возрастающие поле или температура, темные — убывающие. Пунктиром показана предполагаемая линия разделения легкоплоскостной полидоменной и спин-флоп фаз. Определить ее положение точнее в наших экспериментах не удалось.

достаточно малое значение H_{ex} , сравнимое по величине с используемыми в эксперименте внешними полями. В результате при $H \neq 0$ магнитные моменты иона Nd и ближайшей к нему подрешетки ионов Fe уже нельзя считать сонаправленными. Следствием этого являются полевая зависимость магнитной восприимчивости, а также смена знака индуцированной полем электрической поляризации [4]. Для корректного рассмотрения этих вопросов вклады железа и РЗМ иона следует учитывать отдельно. Железная система при этом по-прежнему характеризуется вектором антиферромагнетизма \mathbf{L} . Для неодимовой системы используем модель, принятую в [4] при анализе поляризационных эффектов. Согласно [4], при всех актуальных для настоящего эксперимента температурах, основное состояние ионов Nd может быть описано нижайшим кramerсовым дублетом, расщепленным эффективным полем \mathbf{H}_{eff}^i , представляющим векторную сумму обменного и внешнего полей ($\mathbf{H}_{eff}^i = (-1)^i \mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H}$). Индекс $i = 1, 2$ дифференцирует ионы Nd, находящиеся в обменном поле разных железных подрешеток. Магнитный момент в расчете на один ион Nd может быть записан в виде [4]

$$\mathbf{m}^i = m_0 \frac{\mathbf{H}_{eff}^i}{|\mathbf{H}_{eff}^i|} \text{th} \frac{g\mu_B H_{eff}^i}{2kT}. \quad (1)$$

Здесь $m_0 = g\mu_B/2$, g и μ_B — g -фактор и магнетон Бора. При $T < 5$ К температурно-зависимый множитель можно положить равным 1, тогда (1) представляет максимально возможный магнитный момент РЗМ иона, ориентированный в направлении \mathbf{H}_{eff}^i .

При «конструировании» термодинамического потенциала, учитывающего полную симметрию задачи,

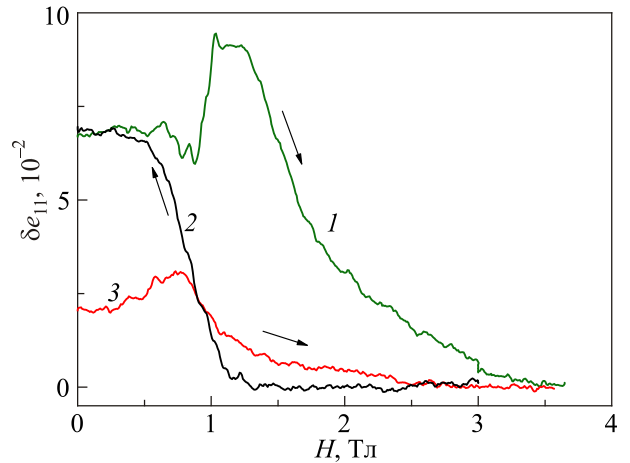


Рис. 6. Полевые зависимости относительных изменений пьезомодуля. Образец Nd1: $T = 1,7$ К, $\phi_H = \pi/4$ (1), $T = 1,7$ К, $\phi_H = 0$ (2), $T = 12$ К, $\phi_H = \pi/4$ (3). Направление изменения магнитного поля указано стрелками.

очень удобно применить простой прием, использованный в [13]. Вводятся новые комплексные координаты: $\xi = x + iy$, $\eta = \xi^* = x - iy$, $z = z$. Как всегда, векторные переменные преобразуются по тому же закону (например, $E_\xi = E_x + iE_y$), а тензорные — как произведение координат ($u_{\eta\eta} = u_{xx} - u_{yy} - 2iu_{xy}$). При повороте на угол $2\pi/3$ вокруг оси z координаты ξ , η (а также соответствующие полевые переменные) приобретают множители $\exp(\pm 2\pi i/3)$. Поскольку такой поворот — операция симметрии, в термодинамическом потенциале может присутствовать слагаемое, в индексах которого содержится любое число парных комбинаций ξ , η . Число же непарных индексов каждого вида при этом должно быть кратно трем. Поворот на 180° вокруг оси симметрии $C_{2\parallel x}$ преобразует $\xi \rightarrow \eta$, $\eta \rightarrow \xi$, $z \rightarrow -z$, поэтому такое слагаемое обязательно сопровождается «комплексно сопряженным» (т.е. с взаимозаменными индексами ξ , η). Коэффициенты при них либо равны, либо «антиравны» (при нечетном числе участвующих z индексов). Эти правила позволяют легко выписать различные инвариантные комбинации полевых и магнитных переменных в новых координатах. Совершая обратное преобразование, приходим к разложению термодинамического потенциала в декартовой системе.

Основное состояние в легкоплоскостной фазе в присутствии переменных электрического и упругого полей и во внешнем магнитном поле H описывается потенциалом

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & F_0(L^2, L_z) + F_{anis} + F_{het} + F_{piezo} + \\ & + F_E + F_{ME} + F_{MU} - 0,5(\mathbf{M} + \mathbf{m})\mathbf{H}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь слагаемое F_0 отвечает за установление антиферромагнитной легкоплоскостной фазы и нас оно не интересует, F_{anis} определяет ориентацию спинов в xy

плоскости, F_{het} ответственно за установление в образце несоразмерной геликоидальной фазы, F_{piezo} , F_E , F_{ME} и F_{MU} — пьезоэлектрическая, электрическая, магнитоэлектрическая и магнитоупругая энергии соответственно. Последнее слагаемое — зеемановская энергия, \mathbf{M} и $\mathbf{m} = \sum_i \mathbf{m}^i$ — магнитные моменты, связанные с железной и неодимовой системами.

В дальнейшем будем оперировать с направляющими косинусами магнитных векторов ($l_k = L_k/L$, $\mu_k^i = m_k^i/m_0$), «спрятав» их абсолютные величины в соответствующие коэффициенты. Учитывая, что магнитные векторы в нашем случае могут войти в разложение \tilde{F} только в четной степени, анизотропное слагаемое будет иметь вид

$$F_{\text{anis}} = K(l_\xi^6 + l_\eta^6) = K \cos 6\varphi. \quad (3)$$

Здесь K — константа легкоплоскостной анизотропии, φ — угол между вектором \mathbf{L} и осью x . Слагаемые вида $l_\xi l_\eta$ отсутствуют, т.к. они от φ не зависят и уже содержатся в F_0 . При $K < 0$ и $H = 0$ условие минимума потенциала задает ориентацию вектора антиферромагнетизма вдоль оси x ($\varphi = 0$, либо $\pi/3$, $2\pi/3$ и т.д. в симметрично эквивалентных доменах).

«Неоднородное» слагаемое при волновом векторе геликоида, ориентированном вдоль оси z , может быть представлено в виде [13]

$$F_{\text{het}} = -i\gamma(l_\xi \frac{dl_\eta}{dz} - l_\eta \frac{dl_\xi}{dz})c + \alpha \frac{dl_\xi}{dz} \frac{dl_\eta}{dz} c^2. \quad (4)$$

Параметр c в (4) по порядку величины совпадает с постоянной решетки. Он введен для того, чтобы коэффициенты γ и α имели размерность энергии. Константа α обменного происхождения и всегда больше 0, что запрещает появление значительной неоднородности в магнитоупорядоченной фазе. Первое слагаемое в (4) релятивистской природы ($\gamma \ll \alpha$) и, как нетрудно видеть, в декартовых координатах сводится к так называемому инварианту Лифшица. Полагая $l_\xi(z) \sim l_\xi(0) \exp(iqz)$ (соответственно, $l_\eta(z) \sim l_\eta(0) \exp(-iqz)$), получаем $F_{\text{het}} = -2\gamma qc + \alpha q^2 c^2$. Это выражение минимально при $q = \gamma/\alpha c$, и если энергия в этом минимуме ($-\gamma^2/\alpha$) окажется ниже F_{anis} , в системе установится геликоидальная фаза. Процесс смены фаз носит гистерезисный характер, поскольку при $q \neq 0$ усредненный по объему вклад F_{anis} практически мгновенно обнуляется.

В (3), (4) феноменологические константы (а значит, и эффективная величина L) определяются вкладами обеих систем магнитных ионов и задача их разделения не стоит. Эти слагаемые значимы только при $H \leq H_{SF} \sim 1$ Тл. При таких полях отклонения точных значений обсуждаемых слагаемых от (3), (4) по порядку величины не превышают $(H/H_{\text{ex}})^2 \leq 10^{-2}$.

При анализе взаимодействия магнитной подсистемы с внешними полями учитываем, что в нашей задаче все материальные векторы, как магнитные, так и полевые, не имеют z -компонент. Магнитоэлектрическое взаимодействие будет выглядеть следующим образом:

$$F_{ME} = \frac{a_{\text{Fe}}}{4} (E_\xi l_\xi^2 + E_\eta l_\eta^2) + \frac{a_{\text{Nd}}}{8} \sum_i (E_\xi \mu_\xi^i + E_\eta \mu_\eta^i). \quad (5)$$

В (5) под l и μ подразумеваются направляющие косинусы векторов антиферромагнетизма, связанного только с ионами Fe, и магнитного момента на ионе Nd соответственно. Кроме того, введены парциальные коэффициенты магнитоэлектрической связи (a_{Fe} , a_{Nd}). В декартовых координатах (5) сводится к

$$F_{ME} = \frac{a_{\text{Fe}}}{2} [E_x(l_x^2 - l_y^2) - 2E_y l_x l_y] + \frac{a_{\text{Nd}}}{4} \sum_i [E_x(\mu_x^i - \mu_y^i) - 2E_y \mu_x^i \mu_y^i]. \quad (6)$$

Магнитоупругое взаимодействие в координатах ξ , η имеет вид, близкий к (4) с другими парциальными коэффициентами (b_{Fe} , b_{Nd}) и с заменой $E_\xi \rightarrow u_{\eta\eta}$ (и наоборот). В декартовой системе

$$F_{MU} = \frac{b_{\text{Fe}}}{2} [(u_{xx} - u_{yy})(l_x^2 - l_y^2) + 4u_{xy} l_x l_y] + \frac{b_{\text{Nd}}}{4} \sum_i [(u_{xx} - u_{yy})(\mu_x^i - \mu_y^i) + 4u_{xy} \mu_x^i \mu_y^i]. \quad (7)$$

Пьезоэлектрический вклад:

$$F_{\text{piezo}} = \frac{e}{2} (E_\xi u_{\xi\xi} + E_\eta u_{\eta\eta}) = e [E_x(u_{xx} - u_{yy}) - 2E_y u_{xy}],$$

электрический: $F_E = -\epsilon E^2/8\pi$.

Введем угловые координаты положения магнитных векторов относительно оси x : φ — для поля H_{ex} , φ_H — для внешнего поля H , γ^i — для поля H_{eff}^i . Тогда $l_x^2 - l_y^2 = \cos 2\varphi$, $2l_x l_y = \sin 2\varphi$. Используя (1), нетрудно показать, что

$$\sum_i \mu_x^i - \mu_y^i = \sum_i \cos 2\gamma^i = \frac{2(H_{\text{ex}}^2 - H^2)(H_{\text{ex}}^2 \cos 2\varphi - H^2 \cos 2\varphi_H)}{(H_{\text{ex}}^2 + H^2)^2 - 4H_{\text{ex}}^2 H^2 \cos^2(\varphi - \varphi_H)}, \quad (8)$$

$$2 \sum_i \mu_x^i \mu_y^i = \sum_i \sin 2\gamma^i = \frac{2(H_{\text{ex}}^2 - H^2)(H_{\text{ex}}^2 \sin 2\varphi - H^2 \sin 2\varphi_H)}{(H_{\text{ex}}^2 + H^2)^2 - 4H_{\text{ex}}^2 H^2 \cos^2(\varphi - \varphi_H)}.$$

Используя равенство $\mathbf{D} = -4\pi\tilde{F}/\partial\mathbf{E}$. [13], находим поляризацию, обусловленную магнитоэлектрическим взаимодействием. При малых H в геликоидальной фазе, полагая $\varphi = qz$ и усредняя, получаем, что поляризация мала по параметру $(H/H_{ex})^2$. Такое же утверждение справедливо и для полидоменного состояния. В спин-флор фазе образец монодоменизован и $\varphi = \varphi_H + \pi/2$. Для поляризации имеем

$$P_x = -\left(\frac{a_{Fe}}{2} + \frac{a_{Nd}}{2} \frac{H_{ex}^2 - H^2}{H_{ex}^2 + H^2}\right) \cos 2\varphi_H. \quad (9)$$

Аналогичное соотношение справедливо и для P_y с заменой $\cos 2\varphi_H$ на $\sin 2\varphi_H$. Из (9) следует, что в некотором поле поляризация должна изменить знак. Авторы [4] наблюдали смену знака в поле $H_0 \sim 5$ Тл при 4 К ($\varphi_H = 0, \pi/2$) и, считая, что вклад железной системы пренебрежимо мал, получили оценку $H_{ex} \approx H_0 \approx 5$ Тл. Это значение H_{ex} в свете магнитных измерений тех же авторов [8] и расчетов [9] представляется заниженным, и вклад железной системы, по-видимому, ощутим. Ниже мы дадим свою оценку соотношения между коэффициентами a_{Fe} и a_{Nd} .

Условия минимальности термодинамического потенциала по переменной φ $\left(\frac{\partial\tilde{F}}{\partial\varphi} = 0, \frac{\partial^2\tilde{F}}{\partial\varphi^2} > 0\right)$ предполагают, что φ — неявная функция E и u . С учетом этого находим эффективную диэлектрическую проницаемость:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx}^{eff} &= \frac{dD_x}{dE_x} = \varepsilon_{xx} - 4\pi \frac{\partial^2\tilde{F}}{\partial E_x \partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial E_x} = \\ &= \varepsilon_{xx} + 4\pi \frac{(\partial^2\tilde{F}/\partial\varphi\partial E_x)^2}{\partial^2\tilde{F}/\partial\varphi^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Последнее равенство в (10) получено с использованием правила дифференцирования неявных функций.

Соотношение (10) и аналогичное ему выражение для пьезомодуля позволяют с использованием (6)–(8) найти отклик антиферромагнетика на внешнее возмущение при любом значении магнитного поля. При малых H ответы совпадают с полученными в [1]. Относительное изменение диэлектрической проницаемости

$$\delta\varepsilon_{xx}(T, H) = \frac{\varepsilon_{xx}^{eff}(T, H) - \varepsilon(T_N)}{\varepsilon(T_N)} = \frac{4\pi a^2 \sin^2 2\varphi}{\varepsilon \partial^2\tilde{F}/\partial\varphi^2} \quad (11)$$

всегда положительно ($a = a_{Fe} + a_{Nd}$). Усреднение по равновесной полидоменной (или геликоидальной) структуре обязательно дает ненулевой результат. Изменение наклона $\delta\varepsilon_{xx}(T)$ при переходе между этими фазами связано, возможно, с появлением в \tilde{F} дополни-

тельных слагаемых типа $E_\xi l_\xi \frac{dl_\xi}{dz} - E_\eta l_\eta \frac{dl_\eta}{dz}$.

Относительное изменение пьезомодуля при возмущении u_{xx} выглядит подобным образом:

$$\delta e_{11}(T) = \frac{e_{11}^{eff}(T) - e_{11}(T_N)}{e_{11}(T_N)} = -\frac{ab \sin^2 2\varphi}{e_{11} \partial^2\tilde{F}/\partial\varphi^2}, \quad (12)$$

$$b = b_{Fe} + b_{Nd}.$$

При возмущении u_{xy} , как следует из (7), пьезоотклик описывается аналогичным выражением с заменой $\sin^2 2\varphi$ на $2\cos^2 2\varphi$, т.е. изменение $\delta e_{11}(T)$ в два раза больше, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2). Немонотонное изменение пьезомодуля обусловлено, скорее всего, тем, что параметр b меняет знак. Не исключено, что именно эта причина является «спусковым механизмом» появления геликоидальной фазы.

С точки зрения информативности наибольший интерес представляют измерения в монодоменном спин-флор состоянии. Поскольку при этом $\varphi = \varphi_H + \pi/2$, из (11) и (12) следует, что при $\varphi_H = 0, \pi/2$ обсуждаемые отклики отсутствуют. Измерения в такой геометрии при $H \sim (2-3)H_{SF}$ обеспечивали надежный уровень отсчета для измерений в других геометриях, в частности при $\varphi_H = \pm\pi/4$, когда отклики максимальны. Именно так были получены фоновые зависимости пьезомодуля на рис. 2. (Обращаем внимание, при измерениях ε_{yy} , либо пьезоотклика на u_{xy} , характерные углы меняются местами.)

При $H > H_{SF}$ поведение знаменателя в уравнениях (11), (12) определяется, в первую очередь, зеэмановской энергией, а также энергией анизотропии и возможными неоднородными напряжениями [1,3]. В наиболее интересном случае $\varphi_H = \pm\pi/4$ вклад энергии анизотропии (3) обнулен, чего нельзя сказать о неоднородностях. Последние описываются соотношением (7), в котором внешние деформации заменены на некоторое внутреннее поле статических неоднородностей. Предположим вначале, что вкладом неоднородностей можно пренебречь. Тогда, вводя парциальные восприимчивости и используя (1), в низшем порядке по H/H_{ex} получаем $\partial^2\tilde{F}/\partial\varphi^2 = \left[\chi_{Fe} + \chi_{Nd}(1 - 3H^2/H_{ex}^2)\right]H^2$. Используя это соотношение, а также уравнения (6), (8) в том же приближении, для МЕ эффекта находим

$$\delta\varepsilon_{xx} = \left[\left(-6\frac{a_{Nd}}{a} + 3\frac{\chi_{Nd}}{\chi}\right) \frac{1}{H_{ex}^2} + \frac{1}{H^2} \right] \frac{4\pi a^2}{\varepsilon \chi} \sin^2 2\varphi. \quad (13)$$

Здесь $\chi = \chi_{Fe} + \chi_{Nd}$. Из (13) следует: относительные изменения диэлектрической проницаемости при $H_{SF} < H \ll H_{ex}$ в антиферромагнитной фазе линейны по обратному квадрату внешнего магнитного поля. Аппроксимирующая прямая в координатах $\delta\varepsilon_{xx}, 1/H^2$ пересекает ось ординат в точке, определяемой величиной H_{ex} и соотношением вкладов железной и неодимовой систем.

На рис. 7 результаты, приведенные на рис. 3(а), представлены в новых координатах. Они демонстрируют зависимости, практически не отличающиеся от линейных при $H > H_{SF}$ и пересекающиеся с осью ординат в отрицательной области. Рисунок 7 оправдывает возможность использования уравнения (13) в пределе низких температур. Подчеркнем, что положение аппроксимирующей прямой на плоскости параметров зависит от образца, однако соотношение между ординатой точки пересечения и наклоном соответствующей прямой r оказывается одинаковым в пределах ошибки измерений ($r = -0,115 \pm 0,01$) и устойчивым в различных циклах охлаждения.

Для Nd1 наклон аппроксимирующей прямой близок к $0,11 \text{ Тл}^2$. Используя известные значения $\epsilon_{xx} \approx 15$ [5] и $\chi_{\perp c} \approx 1,38 \cdot 10^{-3}$ [8], из наклона аппроксимирующей прямой (11) получаем $a \sim 450 \text{ мкКл/м}^2$. Ожидаемое максимальное значение поляризации, как следует из (8), $P_x = a/2 = 225 \text{ мкКл/м}^2$. Прямые измерения [4] дали P_x от 250 до 400 мкКл/м². Как и в ферроборате самария [1], наши оценки несколько ниже этого результата. Причина такого расхождения может быть связана с частотной дисперсией МЕ (и МПЕ) отклика. Все обсуждавшиеся выше эффекты предполагают модуляцию углового положения магнитных векторов электрическим (или упругим) полем. Имеющиеся в образце локальные неоднородности могут играть роль «ловушек», затрудняющих достижение мгновенно равновесного состояния на относительно высоких частотах по сравнению с квазистационарным режимом измерения поляризации [4].

Из соотношения (13) следует

$$\frac{a_{Nd}}{a} = -\frac{rH_{ex}^2 - 3\chi_{Nd}/\chi}{6}$$

Приняв $H_{ex} = 7,3 \text{ Тл}$, $\chi_{Nd}/\chi \approx 0,5$ [9] и используя выписанное выше значение $r = -0,115 \pm 0,01$, получаем

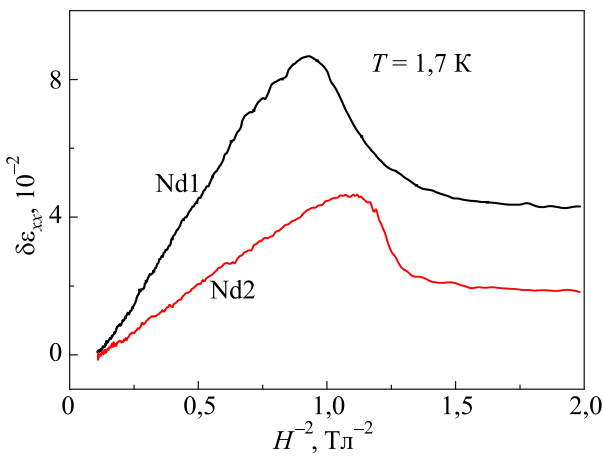


Рис. 7. Результаты, приведенные на рис. 3(а) ($\varphi_H = \pi/4$), в координатах $\delta\epsilon_{xx}$, H^{-2} .

$a_{Nd}/a = 1,27 \pm 0,1 > 1$, т.е. вклады в суммарный магнитоэлектрический потенциал неодимовой и железной систем противоположны по знаку. Иными словами, последняя играет роль балласта, уменьшающего угловую модуляцию магнитной структуры в целом.

При повышении температуры уменьшаются H_{SF} и χ_{Nd} , что делает вклад неоднородностей более заметным. На рис. 8 представлен в перестроенном в новых координатах виде результат рис. 3(б) (кривая 1). Очевидно, что линейная аппроксимация недостаточно удовлетворительна. Интересно отметить, экспериментальная зависимость легко линейризуется переходом к координатам $\delta\epsilon_{xx}$, $1/(H_d^2 + H^2)$ (рис. 8, кривая 2), где $H_d \sim 0,4 \text{ Тл}$ — некое эффективное поле, имитирующее вклад статических неоднородностей.

Из зависимостей, приведенных на рис. 3(а) (или рис. 7), видно, что МЕ отклик сильно зависит от образца. «Списать» эти расхождения на неоднородности нельзя, так как рис. 1 демонстрирует практически одинаковые температурные изменения ϵ в полидоменном состоянии. Мы полагаем, такое поведение связано с отличиями в концентрации энантиоморфных фаз [14] в разных образцах. На самом деле коэффициент a представляет собой компоненту тензора третьего ранга, отличающуюся знаком в «левой» и «правой» модификациях. В полидоменном состоянии угловая модуляция положения магнитных векторов в каждом домене осуществляется, по-видимому, по независимому сценарию, и знак a в соответствии с (11) не влияет на результат усреднения по всему образцу. В спин-флоп фазе весь образец ведет себя как единое целое, т.е. усредняется непосредственно компонента тензора магнитоэлектрического отклика, что и приводит к наблюдаемому расхождению результатов в разных образцах.

Вышеприведенный анализ угловой и полевой зависимостей МЕ отклика в равной степени применим и к

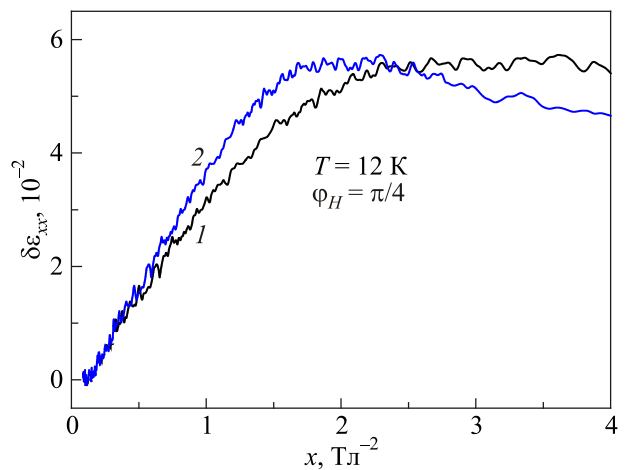


Рис. 8. Результаты, приведенные на рис. 3(б) ($\varphi_H = \pi/4$): кривая 1 — на оси абсцисс $1/H^2$, кривая 2 — на оси абсцисс $1/(0,4^2 + H^2)$. Эта процедура «спрямляет» наблюдаемые изменения и позволяет оценить уровень неоднородностей.

МПЕ эффектам. Данные рис. 6, представленные в координатах δe_{11} , $1/H^2$, также при $H > H_{SF}$ хорошо аппроксимируются прямыми линиями (см. рис. 9). При $T = 1,7$ К наклон близок к $0,18$ Тл².

Обсудим влияние обсуждавшихся эффектов на модули упругости. На рис. 10 представлено изменение скорости u_{xx} моды в отсутствие магнитного поля. По масштабу наблюдаемые вариации значительно меньше, чем соответствующие изменения в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, и существенно немонотонны. В [1] приведено соотношение, описывающее вклады магнитоэлектрического и магнитоупругого механизмов в скорость звука:

$$\frac{\Delta s}{s} = - \frac{\delta \epsilon_{xx}}{1 + \delta \epsilon_{xx}} \left(\frac{\delta e_{11}}{\delta \epsilon_{xx}} - 1 \right)^2 \frac{2\pi e_{11}^2}{\epsilon_{xx} \rho s_{Lx}^2}. \quad (14)$$

Здесь ρ — плотность, s_{Lx} — скорость u_{xx} моды. Уравнение (14) с учетом того, что δe_{11} (т.е. константа b) меняет знак (рис. 2), действительно описывает немонотонную зависимость. Однако скорость звука при этом может быть только меньше, чем в парафазе. Наша интерпретация рис. 10 сводится к тому, что на изменение s , описываемое вышеприведенным соотношением, накладывается действие дополнительного механизма, не учтенного при выводе (14). Таковым может быть прямая перенормировка пьезоэлектрического взаимодействия в магнитоупорядоченном состоянии. С учетом симметрии в координатах ξ , η соответствующий вклад в термодинамический потенциал пропорционален комбинации $E_\xi u_{\xi\eta} l_\xi^2 + E_\eta u_{\xi\eta} l_\eta^2$. В декартовых координатах дополнительная энергия $F_{\text{piezo1}} = \tilde{e}_{11} (E_x \cos 2\varphi - E_y \sin 2\varphi) (u_{xx} + u_{yy})$. Поступая так же, как в [1], вычислим скорость звука с учетом дополнительного взаимодействия. Оставляя только линейные по амплитудам внешних полей слагаемые, с учетом неравенств $\delta \epsilon_{xx}$, $\delta e_{11} \ll 1$ в главном приближении по $\tilde{e}_{11}/e_{11} \ll 1$ получаем

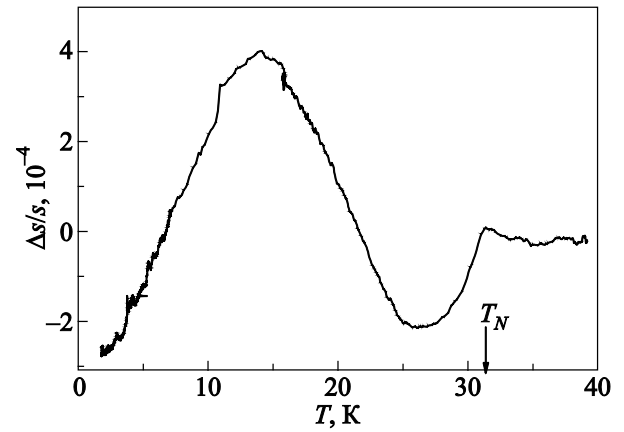


Рис. 10. Температурное изменение скорости звука в отсутствие поля. Образец Nd1.

$$\frac{\Delta s}{s} = \left\{ - \frac{\delta \epsilon_{xx}}{1 + \delta \epsilon_{xx}} \left(\frac{\delta e_{11}}{\delta \epsilon_{xx}} - 1 \right)^2 + \frac{2\tilde{e}_{11} \cos 2\varphi}{e_{11}} \right\} \frac{2\pi e_{11}^2}{\epsilon_{xx} \rho s_{Lx}^2}. \quad (15)$$

В (15) второе слагаемое в фигурной скобке зависит от магнитного поля только через угол φ . Напомним, в спин-флуп фазе $\varphi = \varphi_H + \pi/2$, поэтому в пределе больших H ($\delta \epsilon_{xx} \rightarrow 0$) значения скорости при $\varphi_H = 0$, $\pi/2$ и $\varphi_H = \pi/4$ должны отличаться, с учетом знака, как раз на величину этого слагаемого. На рис. 11 приведены полевые зависимости скорости u_{xx} моды, подтверждающие следующий вывод: при $\varphi_H = 0$, $\pi/2$ скорость в пределе сильного поля отличается от своего значения при $\varphi_H = \pi/4$ на $\pm 3,7 \cdot 10^{-4}$. Используя известные значения e_{11} ($1,4$ Кл/м²) и C_{11} (319 ГПа) [5], для величины дополнительного пьезомодуля имеем $\tilde{e}_{11}/e_{11} \approx 7,5 \cdot 10^{-3}$. В принципе, вклад \tilde{e}_{11} можно было бы искать и в угловой зависимости МПЕ, как это и было безуспешно сделано в [1]. Однако приведенная оценка показывает, что ожидаемая величина эффекта в этом случае находится на грани возможных погрешностей метода.

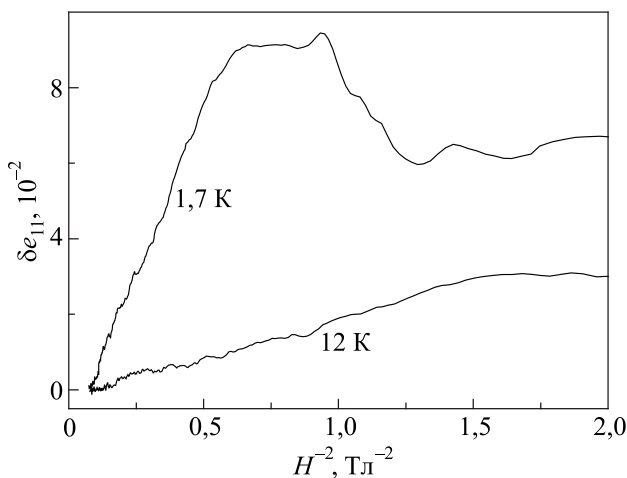


Рис. 9. Результаты, приведенные на рис. 6 ($\varphi_H = \pi/4$), в координатах δe_{11} , H^{-2} .

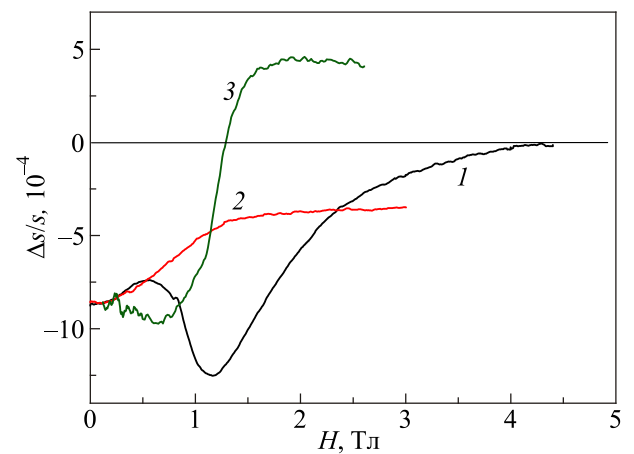


Рис. 11. Полевая зависимость скорости звука. Образец Nd1, $T = 1,7$ К: $\varphi_H = \pi/4$ (1), $\varphi_H = 0$ (2), $\varphi_H = \pi/2$ (3).

При $\varphi_H = \pi/4$ функциональная зависимость скорости звука от магнитного поля, согласно (15), определяется множителем $\delta\epsilon_{xx}$ и также должна спрямляться в координатах $\Delta s/s, H^{-2}$. Рисунок 12 подтверждает это заключение. Наклон аппроксимирующей прямой ($T = 1,7 \text{ K}$) $\sim 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Tл}^2$, хотя оценка из (15) дает величину $\sim 10^{-3} \text{ Tл}^2$. Такое расхождение не должно нас смущать. Оценочная величина эффекта сильно зависит от отношения $\delta e_{11}/\delta\epsilon_{xx}$ — повышение последнего на 30% увеличивает оценку более чем в три раза. В МПЕ эксперименте это отношение определяется только для приповерхностного слоя (порядка длины упругой волны), в то время как уравнение (15) предполагает усреднение на полной длине акустического пути.

Сформулируем основные результаты работы. Систематически исследованы МПЕ и МЕ эффекты в монокристаллических образцах $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Несмотря на меньший масштаб, существенных качественных отличий от самариевого состава, в котором впервые наблюдался МПЕ эффект, не выявлено. Обнаружено, что константа магнитоупругой связи изменяет знак в окрестности T_{IC} . В присутствии магнитного поля температурное поведение пьезомодуля и диэлектрической проницаемости демонстрирует скачкообразные изменения, связанные с переходом от геликоидальной к спин-флоп фазе. Этот переход носит признаки фазового превращения I рода. Подтверждены границы существования геликоидальной фазы на H - T -плоскости. Измерения в спин-флоп состоянии показали, что для оптимальной геометрии эксперимента амплитуды всех эффектов при низкой температуре пропорциональны H^{-2} . Определено соотношение вкладов неодимовой и железной магнитных систем в наблюдаемые явления. Показано, что магнитная система железа играет роль балласта, тормозящего развитие МЕ и МПЕ эффектов. Оценка максимально возможной величины магнитопьезоэлектрической поляризации приводит к значению,

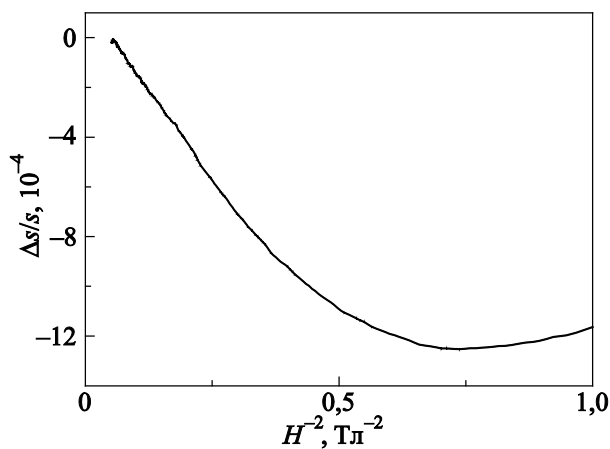


Рис. 12. То же, что на рис. 11 ($\varphi_H = \pi/4$), в координатах $\Delta s/s, H^{-2}$.

примерно в 2 раза меньшему по сравнению с результатами прямых измерений [1], что мы связываем с существованием в реальных кристаллах магнитных ловушек. Магнитопольевые зависимости скорости звука продемонстрировали существование нового спин-зависимого явления — прямую перенормировку константы пьезоэлектрической связи в магнитоупорядоченном состоянии. Дана феноменологическая интерпретация всех изученных эффектов.

1. T.N. Gaydamak, I.A. Gudim, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, N.G. Burma, K.R. Zhekov, and V.D. Fil, *Phys. Rev. B* **92**, 214428 (2015).
2. 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**, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
3. 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).
4. 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**, 600 (2006).
5. Т.Н. Гайдамак, И.А. Гудим, Г.А. Звягина, И.В. Билыч, Н.Г. Бурма, К.Р. Жеков, В.Д. Филь, *ФНТ* **41**, 792 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 614 (2015)].
6. P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, V. Temerov, and D. Velikanov, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 7975 (2006).
7. M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, and L. Bezmaternikh, *Phys. Rev. B* **81**, 094429 (2010).
8. Е.А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс, Р. Клиггер, Б. Бюхнер, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, А.Н. Васильев, *ЖЭТФ* **132**, 121 (2007).
9. Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова, *ЖЭТФ* **131**, 1030 (2007).
10. Е.А. Масалитин, В.Д. Филь, К.Р. Жеков, А.Н. Жолобенко, Т.В. Игнатова, S.I. Lee, *ФНТ* **29**, 93 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 72 (2003)].
11. I.A. Gudim, E.V. Eremin, and V.L. Temerov, *J. Cryst. Growth* **312**, 2427 (2010).
12. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, I.A. Gudim, and V.L. Temerov, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 1269 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 1010 (2011)].
13. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
14. И.А. Гудим, В.Л. Темеров, Е.В. Еремин, Н.В. Волков, М.С. Молокеев, *Рацемия и макроскопические магнитопьезоэлектрические эффекты в тригональных редкоземельных оксиборатах*, Тез. докл. V Байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии», Иркутск (2012), с. 82.

Magnetodielectrical and magnetopiezoelectrical effects in $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

I.V. Bilych, K.R. Zhekov, T.N. Gaydamak, I.A. Gudim, G.A. Zvyagina, and V.D. Fil

Magnetodielectrical (magnetocapacitance) and magnetopiezoelectrical effects were systematically investigated in neodimium ferroborate. The existence of the detected previously in samarium ferroborate magnetopiezoelectrical effect has been confirmed. This effect is indirect renormalization of the piezoelectric module as a result of the joint action of the magnetoelectric and magnetoelastic mechanisms. The manifestation of a new type of effect — direct renormalization of the piezoelectric interaction in magneti-

cally ordered phase has been revealed. The ratio of contributions of rare-earth and iron systems in magnetoelectric interaction has been estimated. It was shown that the last plays the role of ballast, which loads orientation oscillations of the magnetic structure as a whole. Boundaries of the existence of helical phase have been defined on the plane of H - T parameters. The phenomenological interpretation of the studied effects is given.

PACS: **75.85.+t** Magnetoelectric effects, multiferroics;

77.65.-j Piezoelectricity and electromechanical effects.

Keywords: magnetoelectric, piezoelectric and magnetoelastic effects, multiferroics