

## Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов

А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков,  
С.С. Кротов, К.И. Камилов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Воробьевы горы, г. Москва, 119991, Россия  
E-mail: kadomts@plms.ru*

В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко

*Институт физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, 119991, Россия*

Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, 660036, Россия*

Статья поступила в редакцию 5 ноября 2009 г., после переработки 12 декабря 2009 г.

Проведены комплексные исследования магнитных, электрических, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств редкоземельных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ), а также ферробората иттрия  $YFe_3(BO_3)_4$ . Установлена сильная зависимость не только магнитных, но и магнитоэлектрических свойств от типа редкоземельного иона, в частности от его анизотропии, которая определяет как магнитную структуру, так и значительный вклад в электрическую поляризацию. Это проявляется в сильной температурной зависимости поляризации ниже точки Нееля  $T_N$  и ее специфической полевой зависимости, которая определяется конкуренцией внешнего и обменного  $f-d$ -полей. Выявлена тесная корреляция магнитоупругих свойств ферроборатов с магнитоэлектрическими и магнитными аномалиями при индуцированных магнитным полем фазовых переходах. Обнаружено, что в легкоплоскостных ферроборатах наряду с индуцированной магнитным полем электрической поляризацией возникает ниже точки Нееля и спонтанная поляризация. Сегнетоэлектрическое упорядочение в ферроборатах носит несобственный характер, обуславливающий сильную магнитоэлектрическую связь ниже  $T_N$ . Помимо антиферромагнитного фазового перехода впервые рассмотрены особенности структурного фазового перехода, сопровождаемого аномалиями диэлектрических и магнитоэлектрических свойств. В рамках подхода Ландау детально проанализирован характер диэлектрических аномалий при структурном переходе.

Проведено комплексні дослідження магнітних, електричних, магнітоелектричних та магнітопружних властивостей рідкісноземельних фероборатів  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ), а також фероборату ітрію  $YFe_3(BO_3)_4$ . Установлено сильну залежність не тільки магнітних, але й магнітоелектричних властивостей від типу рідкісноземельного іона, зокрема від його анізотропії, яка визначає як магнітну структуру, так і значний внесок в електричну поляризацію. Це проявляється у сильній температурній залежності поляризації нижче точки Нееля  $T_N$ , і її специфічній польовій залежності, яка визначається конкуренцією зовнішнього та обмінного  $f-d$ -полів. Виявлено тісну кореляцію магнітопружних властивостей фероборатів з магнітоелектричними та магнітними аномаліями при фазових переходах, які індуковано магнітним полем. Виявлено, що у легкоплоскошарних фероборатах поряд з індукованою магнітним полем електричною поляризацією виникає нижче точки Нееля спонтанна поляризація. Сегнетоелектричне впорядкування у фероборатах носить не власний характер, що обумовлює сильний магнітоелектричний зв'язок нижче  $T_N$ . Крім антиферромагнітного фазового переходу вперше розглянуто особливості структурного фазового переходу, який супроводжується аномаліями діелектричних і магнітоелектричних

властивостей. В рамках підходу Ландау детально проаналізовано характер діелектричних аномалій при структурному переході.

PACS: 75.80.+q Магнитомеханические эффекты, магнитострикция.

Ключевые слова: мультиферроики, феррбораты, спонтанная электрическая поляризация, структурные фазовые переходы.

### Введение

За последние пятьдесят лет после обнаружения в некоторых материалах и обоснования Смоленским [1] явления сегнетомагнетизма (сосуществования магнитного и электрического упорядочений) велся интенсивный поиск новых сегнетомагнетиков [2,3]. Среди обнаруженных за это время сегнетомагнетиков наибольший интерес, с нашей точки зрения, представляет феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  ( $R3c$ ) — перспективный материал, обладающий высокими температурами Кюри ( $T_C = 1080$  К) и Нееля ( $T_N = 640$  К). Этот собственный сегнетомагнетик интенсивно изучается и в наше время [4,5]. Отличительной особенностью  $\text{BiFeO}_3$  является отсутствие центра инверсии как у кристаллической, так и у магнитной структуры.

Дальнейший поиск новых сегнетомагнетиков привел к обнаружению магнитоэлектрических свойств в редкоземельных манганитах  $\text{RMnO}_3$  ( $Pbnm$ ), в которых электрическая поляризация возникает при циклоидальном магнитном упорядочении, которое нарушает инверсионную симметрию (несобственные сегнетоэлектрики). Возникновение спонтанной электрической поляризации в системе  $\text{RMnO}_3$  существенным образом зависит от ионного радиуса редкоземельного иона и наблюдается только в манганитах с малым ионным радиусом (Gd, Tb, Dy) и некоторых замещенных составах [6–11]. В таких системах магнитоэлектрические эффекты проявляются наиболее сильно и возможно прямое воздействие магнитным полем на ориентацию электрической поляризации, что создает предпосылки для их практического применения.

В 90-х годах Шмидтом был введен новый термин — «мультиферроик» для веществ, в которых одновременно присутствуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитный, электрический и упругий [12]. Этот термин, по сути, заменил термин «сегнетомагнетик» [1].

В последнее время обнаружен новый класс мультиферроиков — редкоземельные феррбораты  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , имеющие нецентросимметричную пространственную группу ( $R32$ ). Магнитоэлектрические взаимодействия в них проявляются в виде аномалии на зависимостях электрической поляризации от магнитного поля при изменениях магнитной структуры железных подсистем [13,14]

Разнообразие свойств феррборатов (см., например, [15,16]) обусловлено наличием в них двух магнитных подсистем: ионов железа и редкоземельных ионов.

Ниже  $T_N = 30\text{--}40$  К в феррборатах возникает антиферромагнитное упорядочение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (см. табл. 1).

Таблица 1. Свойства редкоземельных феррборатов  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$

R	$R_{\text{ion}}$ , Å	$T_s$ , К	$T_N$ , К	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$	анизотропия $g_{\parallel}/g_{\perp}$ , $T_{sr}$
Pr	0,99	—	32		↑
Nd	0,98	—	31	8,8	→ 1,4/2,4
Sm		—	31		→
Eu	0,95	88	34		→
Gd	0,94	174	37	6,9	↑→ 10 К
Tb	0,92	241	41	32	↑ 18/0
Dy	0,91	340	39	16,7	↑ 15/7
Ho	0,89	427	39		↑→ 5 К
Er		450?	39	7,3	→ 1,3/9
Y	0,89	445	38		—

Примечание: R — тип редкоземельного иона,  $T_s$  — температура структурного перехода,  $T_N$  — температура антиферромагнитного упорядочения.  $T_{sr}$  — температура спиновой переориентации, горизонтальные и вертикальные стрелки обозначают легкоплоскостную и легкоосную анизотропии соответственно,  $\Delta$  — зеемановское расщепление уровней в основном состоянии. Данные заимствованы из работы [16].

Кристаллическая структура феррборатов такова, что прямой обмен Fe–Fe в системе доминирует и намного превышает косвенный обмен между ионами редкоземельных элементов, осуществляющийся по пути R–O–B–O–R [17]. Об этом свидетельствует, в частности, близость температур Нееля для феррборатов с различным типом редкой земли. Это дает основания полагать, что редкоземельные ионы испытывают в основном действие обменного поля подсистемы Fe и внешнего магнитного поля, индуцирующих магнитный порядок в подсистеме R, что подтверждается данными измерений намагниченности и температурных зависимостей магнитной восприимчивости для феррборатов [18–20]. Возникновение порядка в редкоземельной подсистеме ниже температуры Нееля, наблюдавшееся в феррборате Tb [21] и Ho [22], носит индуцированный характер и вызвано полем  $f$ - $d$ -обмена порядка де-

сятков килоэрстед, действующим в подсистеме R со стороны ионов железа.

Слабость обменных взаимодействий в редкоземельной подсистеме не означает, однако, что роль редкой земли незначительна. Ориентация магнитных моментов ионов железа относительно кристаллографических осей определяется типом редкоземельного иона: реализуется либо легкоосная антиферромагнитная структура, когда спины железа упорядочены вдоль тригональной оси  $c$  ( $R = \text{Dy, Tb, Pr}$ ) [19–22], либо легкоплоскостная структура ( $R = \text{Nd, Eu, Er}$ ), когда спины железа упорядочены в плоскости  $ab$  перпендикулярно оси  $c$  кристалла [14,18,23–29].

В данной работе рассмотрено влияние типа редкоземельного иона и его основного состояния в кристаллическом поле на магнитные и магнитоэлектрические свойства ферроборатов. Рассмотрены также аномалии диэлектрических свойств при структурном и антиферромагнитном фазовых переходах.

### 1. Кристаллическая и магнитная симметрия редкоземельных ферроборатов

#### 1.1. Структурный фазовый переход

При высоких температурах все кристаллы семейства  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  имеют тригональную структуру, которая принадлежит к пространственной группе  $R32$ . В соединениях с большим ионным радиусом ( $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) эта структура остается неизменной вплоть до самых низких температур, в то время как в соединениях с меньшим ионным радиусом ( $R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ ) имеет место структурный фазовый переход, температура которого возрастает (см. табл. 1) с уменьшением ионного радиуса [30,31].

Структурный переход сопровождается аномалиями диэлектрических свойств (рис. 1,а) и теплового расширения (рис. 1,б). Переход в низкосимметричную фазу сопровождается также аномалиями магнитоэлектрических свойств, что можно видеть из температурной зависимости магнитоиндуцированной электрической поляризации для  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , на которой наблюдалось заметное изменение поляризации в точке структурного перехода при  $T_s \sim 70$  К (рис. 2).

Рассмотрим особенности данного структурного фазового перехода. Изменение группы пространственной симметрии при переходе  $R32 \rightarrow P3_121$  [17] означает, что кристаллический класс системы  $D_3$  (определяемый ее поворотными элементами симметрии) остается неизменным (макросимметрия системы не меняется), но происходит «потеря» определенных пространственных трансляций, что характерно, в частности, для антисегнетоэлектрических фазовых переходов. При этом объем примитивной ячейки кристалла редкоземельного ферробората утраивается, и примитивная ячейка новой пространственной группы становится гексагональной

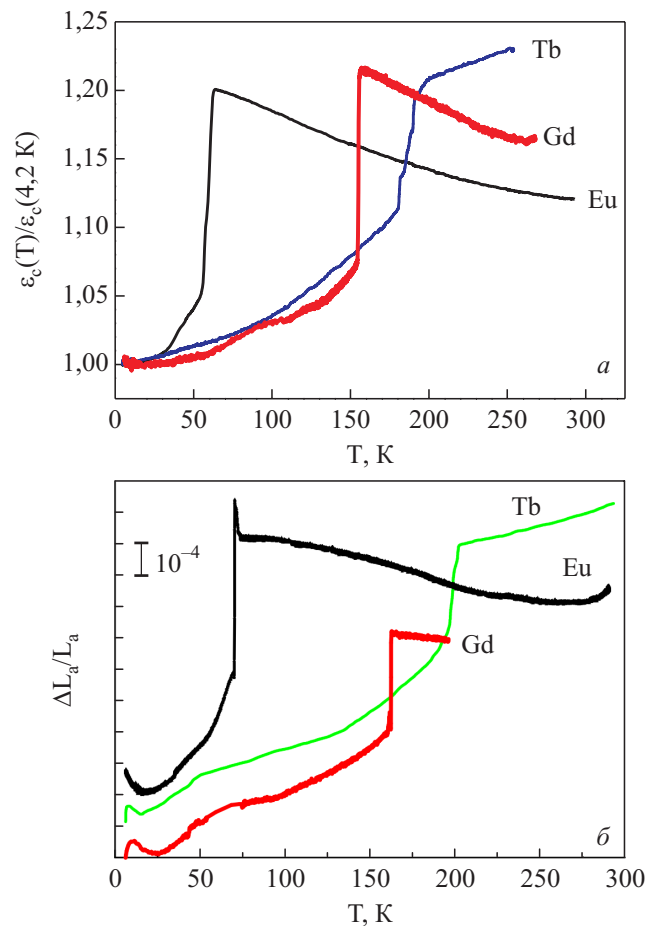


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и теплового расширения (б) для ферроборатов Eu, Gd, Tb.

(примитивная ячейка исходной пространственной группы  $R32$  была ромбоэдрической).

В целях упрощения рассмотрения (но сохраняя характерные в плане изменения симметрии особенности поведения нашей системы) ограничимся в дальнейшем при построении параметра структурного упорядочения

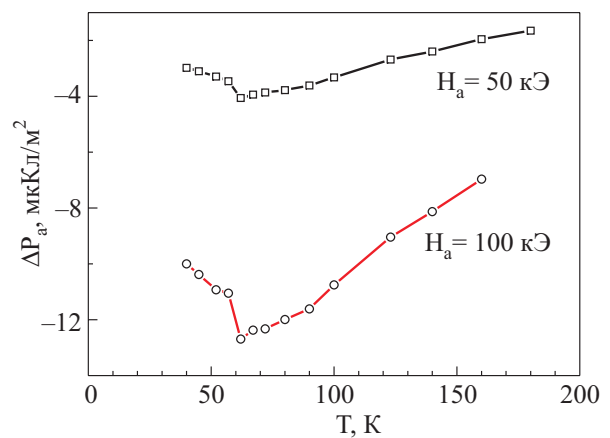


Рис. 2. Аномалия в температурной зависимости продольной электрической поляризации вдоль оси  $a$  для  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при структурном фазовом переходе.

учетом смещений лишь ионов  $R^{3+}$ . В общем случае параметр порядка будет пропорционален линейной комбинации смещений всех ионов системы для соответствующей моды колебаний, однако при феноменологическом рассмотрении, принимающем во внимание лишь симметричные свойства параметра порядка, такая конкретизация несущественна.

Смещенные в результате структурного фазового перехода ионы  $R^{3+}$  с зарядом  $q$  образуют спонтанно появившуюся в системе геликоидальную волну плотности электрической поляризации:

$$\delta \mathbf{P} = \sum_i q \Delta [\mathbf{n}_1 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{n}_2 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)], \quad (1)$$

где  $\mathbf{n}_1$  и  $\mathbf{n}_2$  — единичные взаимно перпендикулярные векторы, лежащие в горизонтальной плоскости, вектор  $\mathbf{n}_1$  направлен вдоль смещений ионов  $R^{3+}$  из атомного слоя, проходящего через начало координат,  $\Delta$  — величина соответствующих спонтанных смещений ионов,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор геликоиды, ориентированный вдоль оси  $c$  и соразмерный с постоянной решетки ( $|\mathbf{k}| = 2\pi/c$ ).

Таким образом, можно предположить, что в результате структурного фазового перехода при температуре  $T_s$  наша система становится неколлинеарным антисегнетоэлектриком геликоидального типа, а возникающая электрическая структура не приводит к изменению кристаллического класса системы (рис. 3). Ее макросимметрия по-прежнему характеризуется группой 32 (такие фазовые переходы называют изоморфными), что и является характерным свойством перехода в точке  $T_s$ . Это позволяет объяснить диэлектрические аномалии, наблюдаемые при переходе через точку  $T_s$  (рис. 1, а), в частности, различную величину скачков вдоль оси  $c$  и в базисной плоскости — вследствие попереч-

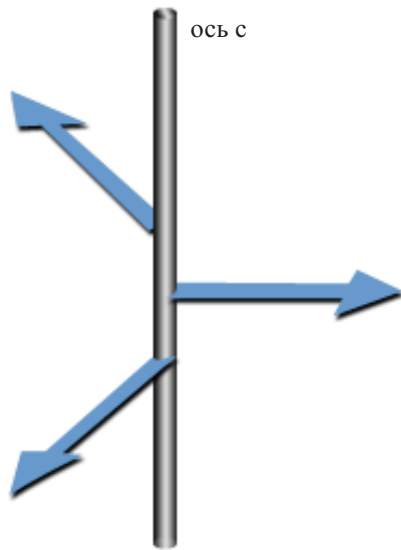


Рис. 3. Антисегнетоэлектрическая структура геликоидального типа, предположительно устанавливающаяся при температуре  $T < T_s$ .

ности волны электрической поляризации (см. рис. 3). Также можно показать (см. Приложение), что в точке структурного фазового перехода  $T_s$  электрическая восприимчивость в базисной плоскости претерпевает скачок, величина которого пропорциональна квадрату параметра антисегнетоэлектрического упорядочения  $\Delta$ . Отсюда следует отсутствие расходимости в точке фазового перехода (восприимчивость не подчиняется закону Кюри–Вейсса).

1.2. Магнитная симметрия ниже антиферромагнитного фазового перехода

Антиферромагнитное упорядочение, возникающее ниже  $T_N$ , приводит к удвоению элементарной ячейки вдоль оси  $c$ , и магнитная элементарная ячейка феррбората уже не совпадает с кристаллохимической. Это затрудняющее обстоятельство отличает рассматриваемый материал от типичных объектов в симметричной теореме антиферромагнетизма [32], где предполагается, что они совпадают. Очевидный путь преодолеть эту трудность — удвоить кристаллохимическую ячейку феррбората и тем самым вернуться к традиционному подходу, рассмотрев редуцированную пространственную группу  $R32$ , в которой трансляции на постоянные элементарной ячейки в базисной плоскости и удвоенную трансляцию вдоль оси  $c$  полагают равными тождественному преобразованию. Следуя этому подходу, в работе [14] получены из симметричного анализа следующие формулы для компонент вектора электрической поляризации  $\mathbf{P}$  феррбората:

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

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

$$P_z = c_6 L_x L_z (L_x^2 - 3L_y^2) + \frac{1}{2} c_7 \sum_{i=1}^2 m_{ix} m_{iz} (m_{ix}^2 - 3m_{iy}^2), \quad (2в)$$

где  $\mathbf{L}$  — антиферромагнитный параметр порядка для ионов  $Fe^{3+}$ ,  $\mathbf{m}_i$  — магнитные моменты ионов редких земель, суммирование ведется по двум парамагнитным «подрешеткам»  $i = 1, 2$ , на которые разбивается редкоземельная подсистема в результате антиферромагнитного упорядочения ионов железа.

Аналогично для продольных компонент магнитострикции получаем:

$$u_{xx} - u_{yy} = b_1 L_y L_z + b_2 (L_x^2 - L_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 [b_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + b_4 m_{iz} m_{iy}], \quad (3a)$$

$$u_{zz} = b_5(L_x^2 + L_y^2) + b_6L_z^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 [b_7(m_{ix}^2 + m_{iy}^2) + b_8m_{iz}^2]. \quad (36)$$

В формулах (2), (3) коэффициенты  $c_i$ ,  $b_i$  одинаковы для обеих редкоземельных «подрешеток». Это объясняется тем фактом, что все редкоземельные ионы занимают одинаковую кристаллографическую позицию и отличаются лишь за счет обменного поля, действующего на них.

В результате структурного фазового перехода с утратой объема примитивной ячейки общее число приходящихся на примитивную ячейку магнитоактивных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  становится равным девяти. Кроме того, эти девять ионов разбиваются на две неэквивалентные подсистемы, состоящие, в свою очередь, из трех и шести магнитных ионов — в соответствии с типами симметрии мест, занимаемых ионами железа при новой кристаллической симметрии системы. Как следует из экспериментальных данных [33], при температуре  $T_N$  возникает коллинеарное антиферромагнитное упорядочение. Можно показать [34], что параметр порядка указанного магнитного упорядочения в обменном приближении будет одномерным и будет представлять собой сумму параметров порядка антиферромагнитного упорядочения каждой из подсистем ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (состоящих соответственно из трех и шести ионов на примитивную ячейку). По своим трансформационным свойствам (относительно присутствующих в пространственной группе  $P3_121$  генераторов точечных преобразований 3 и 2) этот параметр порядка будет эквивалентен параметру антиферромагнитного упорядочения для симметрии  $R32$ . В силу сказанного, коллинеарное антиферромагнитное упорядочение магнитной подрешетки ионов железа будет характеризоваться некоторым общим вектором антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$  и формулы (2) и (3) останутся неизменными.

## 2. Магнитные, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства ферроборатов с различным типом редкоземельного иона

### 2.1. Магнитные свойства ферроборатов. Влияние редкоземельных ионов

Как уже отмечалось выше, магнитные свойства ферроборатов сильно зависят от типа редкоземельного иона, его основного состояния в кристаллическом и обменном ( $R\text{-Fe}$ ) полях, которые определяют вклад в намагниченность и анизотропию системы.

Рассмотрим сначала магнитные свойства  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , где редкоземельный вклад отсутствует. На рис. 4 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль и перпендикулярно тригональной оси  $c$  соответственно. В парамагнитной области вос-

приимчивость является изотропной и подчиняется закону Кюри–Вейсса:  $\chi_{\text{Fe}}(T) = C_{\text{Fe}} / (T + \theta_{\text{Fe}})$  с парамагнитной температурой Кюри  $\theta_{\text{Fe}} \approx 130$  К и значением константы Кюри  $C_{\text{Fe}}$ , близким к теоретическому. При  $T < T_N \approx 38$  К восприимчивость становится анизотропной: в базисной плоскости она резко уменьшается, а вдоль оси  $c$  изменяется незначительно и практически сохраняет свое значение в точке Нееля. Такое поведение восприимчивости указывает на то, что спины ионов  $\text{Fe}^{3+}$  упорядочиваются в базисной плоскости, а конечная величина восприимчивости в этой плоскости обусловлена тем, что существует распределение легких осей, определяемое либо естественной тригональной анизотропией, либо наведенной магнитоупругой анизотропией. Приложение небольшого магнитного поля в плоскости разворачивает спины перпендикулярно полю, что проявляется в небольшой нелинейности кривых намагничивания, после которой намагниченность в базисной плоскости растет с полем линейно (и практически совпадает с намагниченностью  $M_c(H_c)$  вдоль оси  $c$ ), определяя поперечную восприимчивость  $\chi_{\perp}^{\text{Fe}} \approx 0,125 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$  (см. вставку на рис. 4).

Обратимся теперь к легкоплоскостным ферроборатам с магнитными редкоземельными ионами. Рассмотрим поведение  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , в котором магнетизм иона

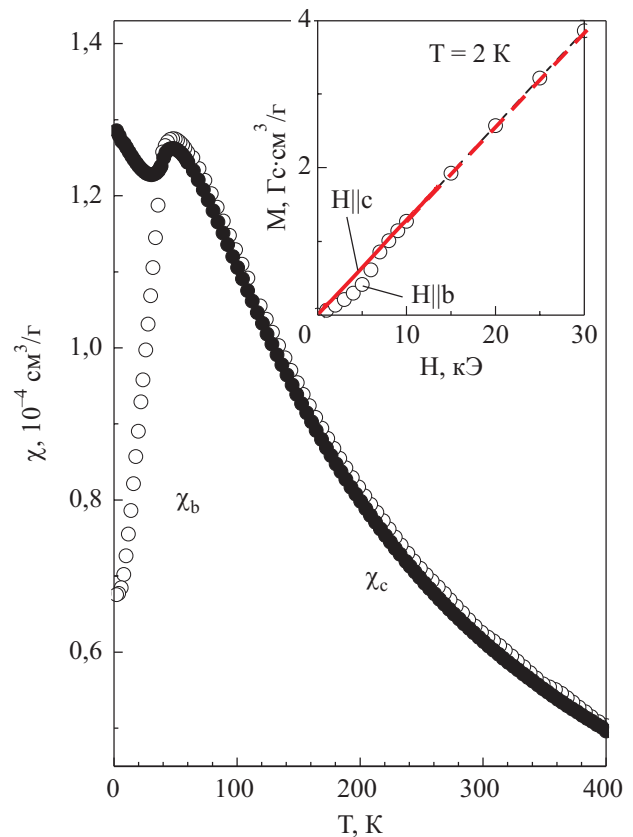


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль ( $\chi_c$ ) и перпендикулярно ( $\chi_b$ ) оси  $c$  в  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные в поле 1 кЭ. На вставке приведены кривые намагничивания перпендикулярно и вдоль оси  $c$ .

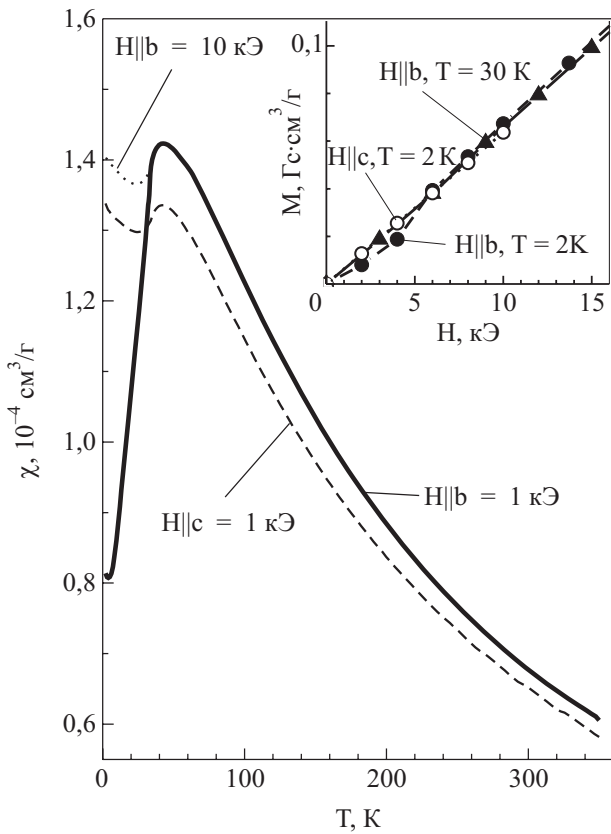


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль ( $\mathbf{H}||c$ ) и перпендикулярно ( $\mathbf{H}||b$ ) оси  $c$  в  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные в полях 1 и 10 кЭ. На вставке приведены кривые намагничивания вдоль и перпендикулярно оси  $c$ .

$\text{Eu}^{3+}$  имеет ванфлековский характер. На рис. 5 приведены температурные зависимости восприимчивости, которая уже в парамагнитной области проявляет анизотропию ( $\chi_{\perp} > \chi_c$ ), связанную, очевидно, с анизотропным ванфлековским вкладом подсистемы  $\text{Eu}$ :  $\chi_{c,\perp} = \chi_{\text{Fe}} + \chi_{c,\perp}^{VV}$ , где  $\chi_{\perp}^{VV} > \chi_c^{VV}$ . В области антиферромагнитного упорядочения при  $T < T_N$  анизотропия восприимчивости увеличивается за счет подсистемы  $\text{Fe}$ , спины которой лежат в базисной плоскости. В магнитном поле  $H > 6$  кЭ, приложенном в этой плоскости, спины  $\text{Fe}^{3+}$  переориентируются перпендикулярно полю, как видно из кривых намагничивания на вставке к рис. 5. Это приводит к возрастанию восприимчивости  $\chi_{\perp} = \chi_b$  (кривая при 10 кЭ на рис. 5), которая, однако, остается меньше, чем  $\chi_c$ , в отличие от  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , за счет ванфлековского вклада, который практически не зависит от температур ниже 100 К.

Рассмотрим теперь легкоплоскостной феррборат  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , в котором анизотропные свойства редкоземельной подсистемы проявляются еще более отчетливо. На рис. 6,а приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль и перпендикулярно оси  $c$ , сильная анизотропия которых ( $\chi_{\perp} > \chi_c$ ),

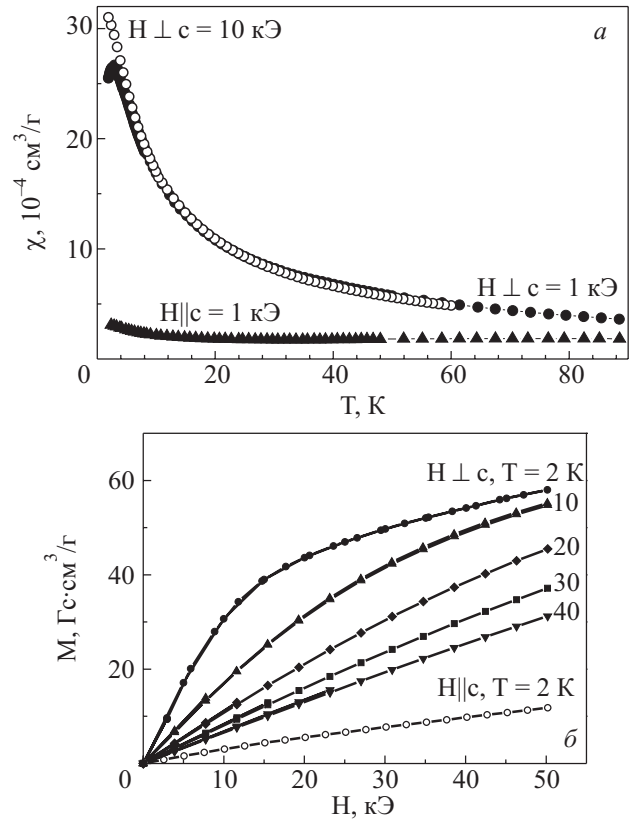


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль и перпендикулярно оси  $c$  в  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные в полях 1 и 10 кЭ (а). Кривые намагничивания  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  вдоль и перпендикулярно оси  $c$  (б).

связанная с вкладом ионов  $\text{Er}^{3+}$ , проявляется уже при высоких температурах и значительно возрастает при понижении температуры. При низких температурах значительный вклад в магнитные свойства дает нижний кримерсовский дублет  $\text{Er}^{3+}$ , который, как следует из этих данных, имеет сильную анизотропию  $g$ -тензора ( $g_{\perp} \gg g_c$ ). Это подтверждают кривые намагничивания  $M_{\perp}(H_{\perp})$  (рис. 6,б), которые имеют характерный излом при низких температурах, связанный с насыщением вклада основного дублета, а линейный характер зависимости  $M_c(H_c)$  указывает на малую величину  $c$ -компоненты  $g$ -тензора. Существование низкотемпературного максимума на температурной зависимости восприимчивости в базисной плоскости (рис. 6,а, кривая при  $H = 1$  кЭ) обусловлено уменьшением продольной части восприимчивости подсистемы  $\text{Er}$ , антиферромагнитно поляризованной обменным полем спинов  $\text{Fe}^{3+}$ , лежащих в плоскости  $ab$ . При приложении магнитного поля величиной 10 кЭ, которое переориентирует спины  $\text{Fe}^{3+}$  и магнитные моменты  $\text{Er}^{3+}$  перпендикулярно полю, эта особенность в восприимчивости исчезает, и она монотонно возрастает вплоть до самых низких температур (рис. 6,а, кривая при  $H = 10$  кЭ).

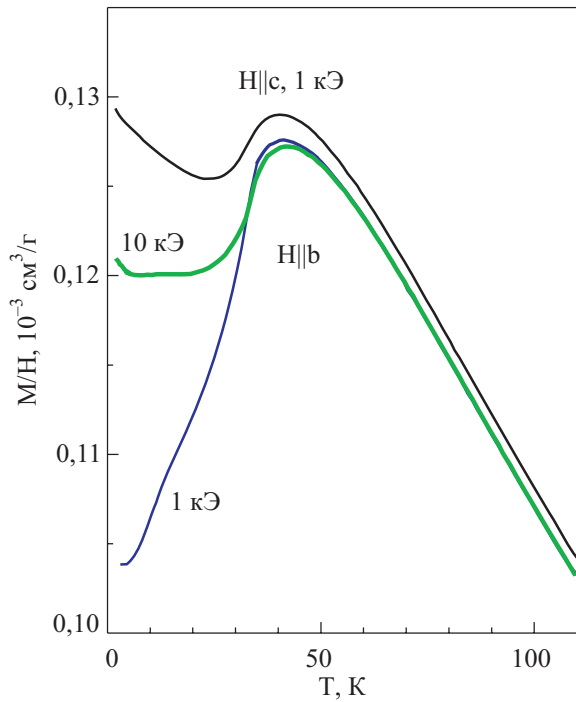


Рис. 7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль (**H**||**c**) и перпендикулярно (**H**||**b**) оси *c* в  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные в полях 1 и 10 кЭ.

В другом легкоплоскостном ферроборате  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , также содержащем крамерсовские ионы ( $\text{Sm}^{3+}$ ), наблюдаются качественно иные магнитные свойства, чем в  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . На рис. 7 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости и кривые намагничивания, которые демонстрируют практически полное сходство с соответствующими кривыми для  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (см. выше). Это указывает на anomalously малый магнитный вклад ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , причина которого — особенность их основного мультиплета  $^6H_{5/2}$ , связанная с маленькой величиной фактора Ланде  $g_J = 2/7$ . В результате зеемановское воздействие магнитного поля на основной мультиплет  $\hat{H} = \mu_B g_J \mathbf{J}_R \mathbf{H}$  сильно ослабляется. В то же время на величину изотропного R–Fe обменного взаимодействия, определяемого спинами редкоземельного иона  $\mathbf{S}_R$  и иона железа  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$ :  $\hat{H}_{R-\text{Fe}}^{\text{exch}} = I \mathbf{S}_R \mathbf{S}_{\text{Fe}}$ , где  $I$  — обменный интеграл, эта особенность основного мультиплета  $\text{Sm}^{3+}$  не влияет.

В легкоплоскостном ферроборате  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  вклад подсистемы Nd в анизотропные магнитные свойства меньше, чем в эрбиевом ферроборате, но заметно больше, чем в  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [26,27].

Обратимся теперь к легкоосным ферроборатам, в которых спины ионов  $\text{Fe}^{3+}$  лежат вдоль тригональной оси *c*. Это состояние реализуется в ферроборатах с  $R = \text{Pr}$  [25],  $\text{Tb}$  [21,24],  $\text{Dy}$  [19],  $\text{Ho}$  [20,22] и стабилизируется, очевидно, за счет вклада редкоземельной подсистемы в эффективную энергию магнитной анизотро-

пии кристалла, поскольку собственная энергия анизотропии подсистемы Fe стабилизирует легкоплоскостную фазу. При высоких температурах, превышающих обменное (R–Fe) расщепление нижних дублетов (квазидублетов) редкоземельных ионов, энергия анизотропии  $\Phi_A = 1/2 K_{\text{eff}} L_z^2$  определяется эффективной константой  $K_{\text{eff}} = K_{\text{Fe}} - \chi_c^R (H_{f-d}^c)^2 + \chi_{\perp}^R (H_{f-d}^{\perp})^2$ , где  $\chi_{c,\perp}^R$  и  $H_{f-d}^{c,\perp}$  — соответственно магнитная восприимчивость редкоземельной подсистемы и эффективное поле *f-d*-обмена вдоль и перпендикулярно оси *c*. Поскольку основной вклад в *f-d*-взаимодействие дает изотропный обмен ( $H_{f-d} \approx -I(g_J - 1)S_{\text{Fe}} / g_J \mu_B$ ), то знак редкоземельного вклада в  $K_{\text{eff}}$  определяется анизотропией магнитной восприимчивости R-ионов. При низких температурах, когда  $k_B T < \Delta_R$  и высокотемпературное приближение не работает, анизотропный вклад редкоземельной подсистемы непосредственно определяется обменным расщеплением  $\Delta_R$  основного состояния (дублета) редкоземельного иона.

На рис. 8 и 9 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости для  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Оба ферробората демонстрируют уже в парамагнитной области значительную анизотропию магнитной восприимчивости ( $\chi_c > \chi_{\perp}$ ), стабилизирующую одноосное состояние. Наблюдаемое ниже  $T_N$  уменьшение восприимчивости  $\chi_c$  указывает на то, что спины ионов  $\text{Fe}^{3+}$  упорядочены вдоль оси *c*, вызывая антиферромагнитную поляризацию ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  за счет обменного взаимодействия. Магнитное поле вдоль оси *c* вызывает в обоих ферроборатах спин–флоп переход спинов  $\text{Fe}^{3+}$  в базисную плоскость, сопровождающийся скачком намагниченности (см., например, вставку на рис. 9). При этом имеются заметные отличия в кривых намагничивания этих ферроборатов, обусловленные особенностями их основного состояния в кристаллическом поле. В  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  основным состоянием иона  $\text{Pr}^{3+}$  является синглет [25,35], отделен-

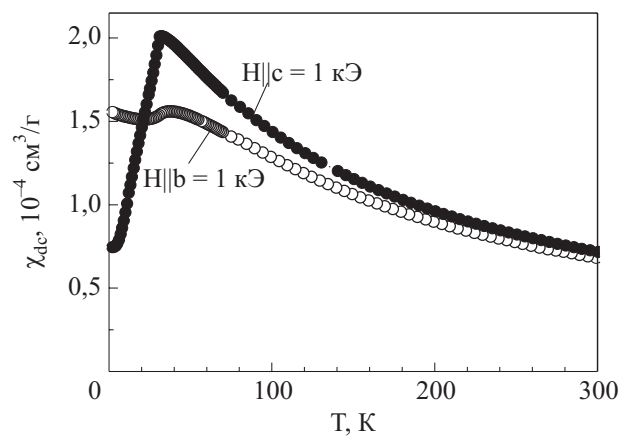


Рис. 8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль (**H**||**c**) и перпендикулярно (**H**||**b**) оси *c* в  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные в поле 1 кЭ.

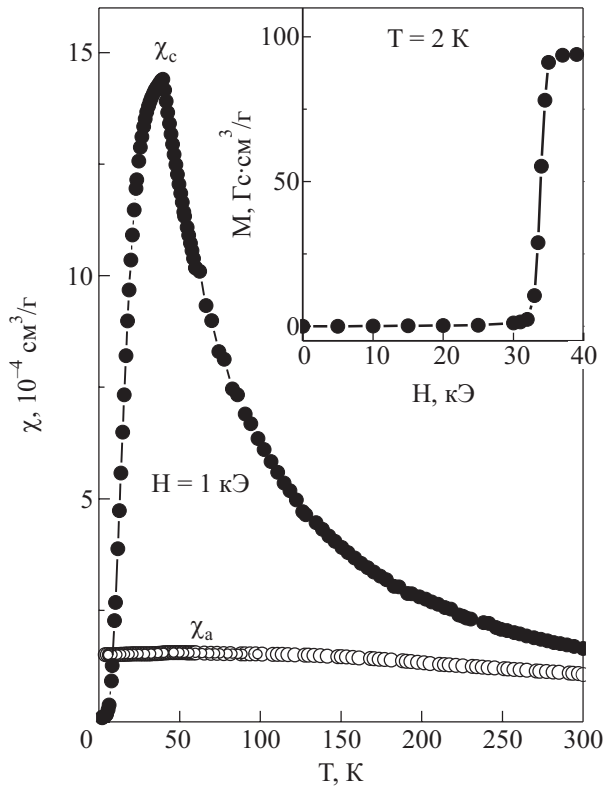


Рис. 9. Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль ( $\chi_c$ ) и перпендикулярно ( $\chi_a$ ) оси  $c$  в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные в поле 1 кЭ. На вставке приведена кривая намагничивания вдоль оси  $c$ , иллюстрирующая спин-флоп переход.

ный энергией  $\sim 50\text{--}60$  К от ближайших возбужденных состояний, а в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  основным состоянием иона  $\text{Tb}^{3+}$  является квазидублет, расщепленный практически только обменным полем. Поэтому поле спин-флоп перехода в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при низких температурах близко к полю обменного расщепления:  $H_{sf} \approx \Delta_{\text{Tb}}^2 / \mu_{\text{Tb}}^2 \approx 35$  кЭ, где  $\mu_{\text{Tb}}^2 \approx (8,6 - 8,8)\mu_B$ , т.е. опрокидывание спинов ионов железа происходит вблизи поля перемангничивания подрешетки Tb, направленной против внешнего поля.

2.2. Вклады подсистем ионов редкой земли и ионов железа в магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства ферроборатов

Для того чтобы исследовать влияние типа редкоземельного иона на магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства ферроборатов, необходимо уметь отделять редкоземельный вклад от фона, создаваемого подсистемой ионов железа. Поэтому в качестве модельного объекта был взят ферроборат иттрия  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , в котором существует всего одна магнитная подсистема — ионы железа, характеризуемые параметром порядка  $\mathbf{L}$ . При этом в формулах (2) и (3) компоненты намагниченности ионов редкой земли полагаются равными нулю:  $m_{ix} = m_{iy} = m_{iz} = 0$ . С учетом легкоплю-

сностной анизотропии ферробората иттрия  $L_z = 0$  компоненты поляризации и магнитоэлектрики в плоскости пропорциональны произведениям  $L_x, L_y$ :

$$(P_a, P_b) \sim (L_x^2 - L_y^2; L_x L_y), (u_{xx} - u_{yy}) \sim (L_x^2 - L_y^2).$$

При переориентации антиферромагнитного вектора  $\mathbf{L}$  под действием магнитного поля изменяется соотношение между компонентами антиферромагнитного вектора в плоскости и должны наблюдаться коррелированные между собой аномалии в магнитоэлектрических и магнитоупругих зависимостях, что подтверждается экспериментально (рис. 10). Характерные величины скачков поляризации составляют около  $3 \text{ мкКл/м}^2$ .

Как видно из графиков температурных зависимостей электрической поляризации  $\Delta P_a(T)$ , индуцированной магнитным полем  $H_a = 10$  кЭ (рис. 11), при замене ионов иттрия редкоземельными элементами величина поляризации для ряда редкоземельных ферроборатов может на порядки превосходить таковую в  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , что, очевидно, связано с появлением слагаемых, содержащих отличные от нуля компоненты намагниченности R-ионов  $m_{i\alpha}$  в (2). Так же, как и в случае  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , в редкоземельных ферроборатах наблюдается корреляция магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, однако величина магнитоэлектрики не так сильно зави-

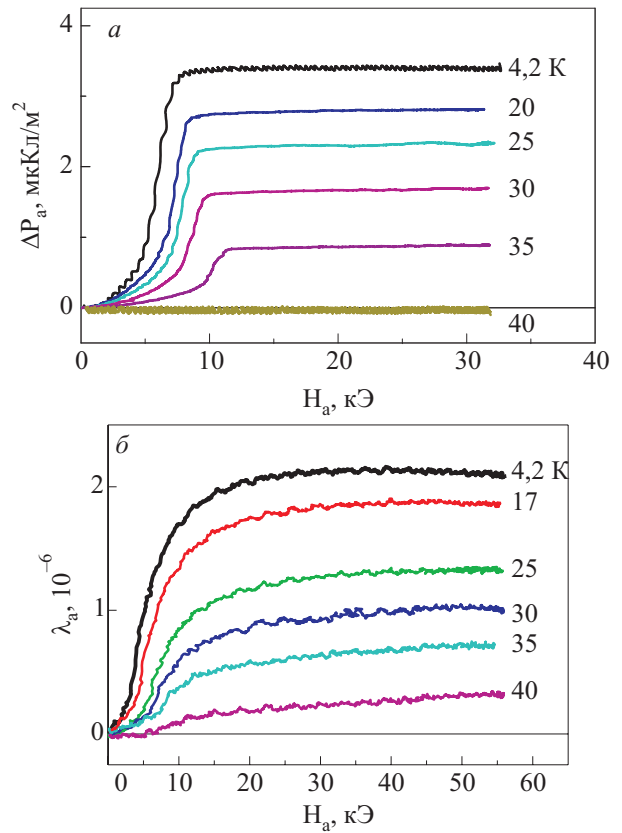


Рис. 10. Полевые зависимости поляризации (а) и магнитоэлектрики (б) для ферробората иттрия  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные вдоль оси  $a$  кристалла при различных температурах.



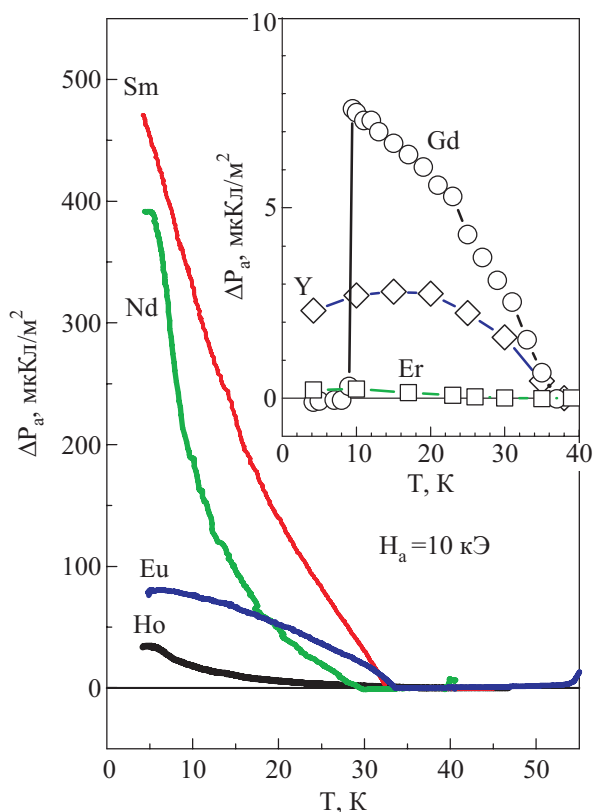


Рис. 11. Температурные зависимости поляризации вдоль оси *a* для легкоплоскостных ферроборатов  $R = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Ho}$ . На вставке приведены зависимости для ферроборатов с  $R = \text{Er}, \text{Gd}$  в сравнении с ферроборатом иттрия.

сит от типа редкоземельного иона, как электрическая поляризация. Последнее обстоятельство согласуется с результатами измерений упругих модулей и скорости звука в монокристалле ферробората тербия [36], которые показывают, что наблюдаемые особенности акустических характеристик связаны не с магнитной одноионной анизотропией редкоземельных ионов, а с обменными взаимодействиями в подсистеме железа.

### 2.3. Связь анизотропии редкоземельного иона с величиной магнитоэлектрических эффектов в ферроборатах

Как следует из формул (2) и (3), определяющую роль в магнитных и магнитоэлектрических свойствах редкоземельных ферроборатов играет анизотропия редкоземельного иона. Так, для ферробората гадолиния с изотропным S-ионом ниже  $T_N$  величина электрической поляризации была невелика и близка к наблюдаемой для  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (рис. 11), так как ионы гадолиния находятся в S-состоянии ( $^8S_{7/2}$ ) и связь с кристаллической решеткой мала.

Для легкоплоскостных ферроборатов неодима и самария возникающая в магнитных полях электрическая поляризация имела максимальную для ферроборатов величину и достигала значения  $\sim 500 \text{ мкКл/м}^2$  (рис. 11).

Меньших, но все же значительных величин порядка десятков  $\text{мкКл/м}^2$  достигает электрическая поляризация для ионов Eu и Ho (при  $T > 5 \text{ K}$ ), также имеющих анизотропию типа легкая плоскость.

В случае сильно анизотропных ионов (Pr, Tb, Dy), а также Ho (при  $T < 5 \text{ K}$ ) реализуется легкоосная магнитная структура, спины ионов  $\text{Fe}^{3+}$  упорядочиваются ниже  $T_N$  вдоль тригональной оси *c* кристалла, вызывая антиферромагнитную поляризацию редкоземельных ионов за счет *f-d*-обмена. Для одноосных кристаллов, например для  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , на кривых намагничивания при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  наблюдаются резкие скачки, сопровождаемые намагничиванием редкоземельных ионов и опрокиды-

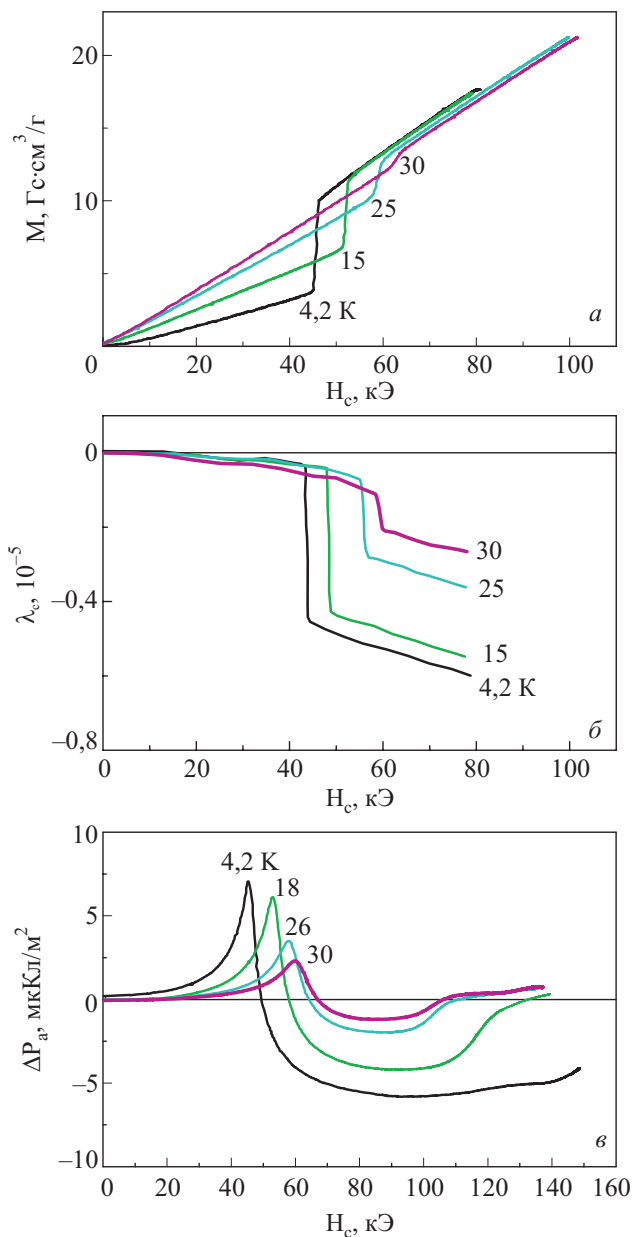


Рис. 12. Полевые зависимости ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ) для намагниченности (а), магнитострикции (б) и магнитоиндуцированной электрической поляризации (в) в  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при различных температурах.

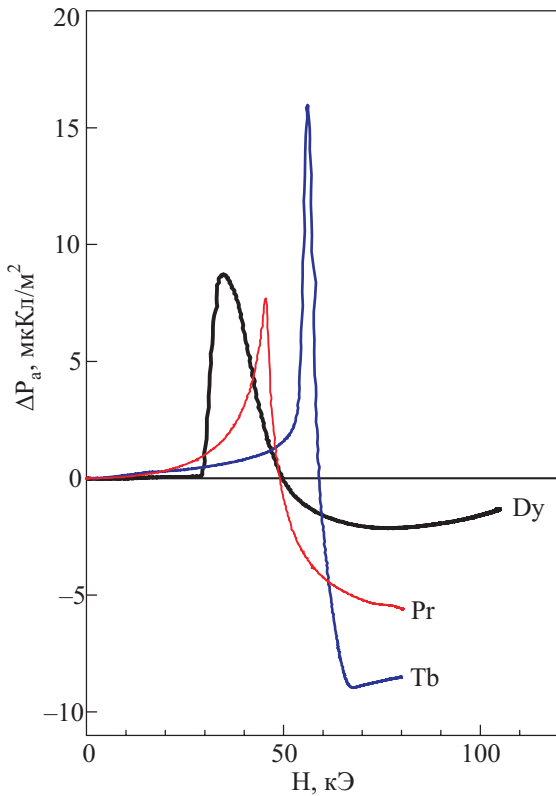


Рис. 13. Зависимости электрической поляризации вдоль оси  $a$  от магнитного поля, приложенного вдоль оси  $c$ , кристаллов феррборатов Dy, Pr и Tb при температуре 4,2 К.

ванием спинов  $\text{Fe}^{3+}$  в базисную плоскость (рис. 12,а). Индуцированный магнитным полем фазовый переход типа спин-флоп сопровождается также аномалиями магнитоупругих (рис. 12,б) и магнитоэлектрических свойств (рис. 12,в). Отметим, что скачки электрической поляризации не превышают десятка  $\mu\text{Kl}/\text{m}^2$  (рис. 13) и близки к наблюдаемым для подсистемы Fe, что связано с обращением в нуль редкоземельных вкладов в поляризацию при компонентах в базисной плоскости  $m_{ix} = m_{iy} = 0$ , несмотря на большую величину магнитного момента  $m = m_z$  (см. (2)).

2.4. Проявление поля  $f$ - $d$ -обмена в полевых зависимостях магнитоэлектрической поляризации

Помимо величин магнитоиндуцированной поляризации представляют интерес также зависимости магнитоэлектрических и магнитоупругих характеристик от магнитного поля, поскольку в них проявляется симметрия и магнитные свойства соединений.

В этом плане характерны полевые зависимости поляризации в феррборате неодима и самария (рис. 14). В относительно небольших полях ( $< 10$  кЭ) наблюдаются существенные изменения электрической поляризации, аналогичные тем, что наблюдались в феррборате иттрия (рис. 10,а), но значительно больших величин, что объясняется дополнительным вкладом в поля-

ризацию от слагаемых, включающих магнитные моменты ионов редкой земли  $\mathbf{m}_i$ .

Эти аномалии связаны с установлением однородного антиферромагнитного упорядочения во всем объеме кристалла, отличающегося от первоначального неоднородного состояния, в котором средние по объему величины поляризации должны равняться нулю. Первоначальное неоднородное состояние может быть связано как с наличием антиферромагнитных доменов, так и с пространственно модулированными структурами вдоль оси  $c$ , существование которых установлено для феррбората гадолиния [37] и феррбората неодима [23].

Следующей характерной особенностью, присущей всем феррборатам с анизотропией типа легкая плоскость, является различный знак продольной  $P_a(H_a)$  и поперечной  $P_a(H_b)$  электрических поляризаций (рис. 14), что напрямую следует из симметричного рассмотрения: в выражение для компоненты электрической поляризации  $P_a$  (2а) входят величины  $(L_x^2 - L_y^2)$  и  $(m_{ix}^2 - m_{iy}^2)$ , знак которых меняется при повороте магнитного поля на 90 градусов.

Как видно на рис. 14, магнитоэлектрические зависимости феррборатов неодима и самария наряду со сходством поведения в малых полях демонстрируют

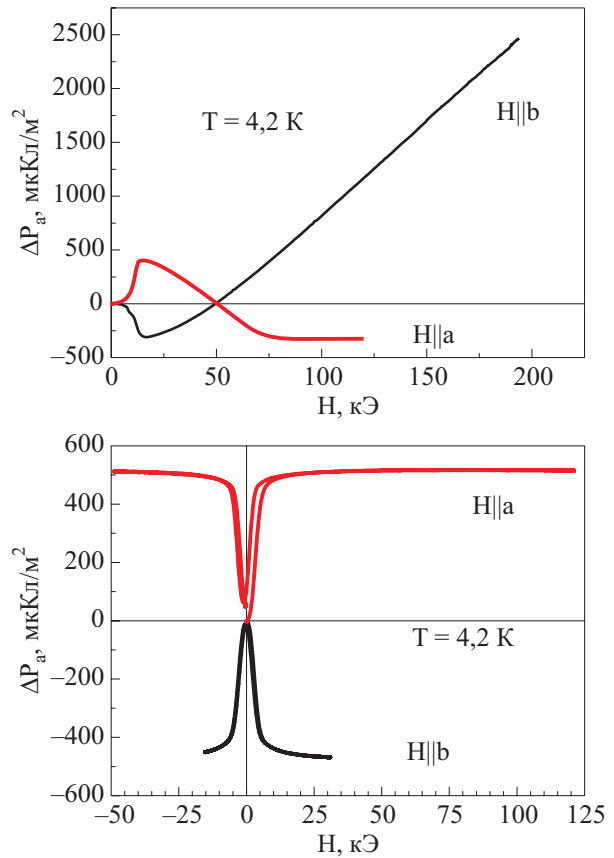


Рис. 14. Электрическая поляризация вдоль оси  $a$  в магнитном поле  $\mathbf{H}||\mathbf{b}$  и  $\mathbf{H}||\mathbf{a}$  для феррбората неодима  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (а) и феррбората самария  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (б).

существенные различия при более высоких величинах магнитного поля. У ферробората самария величина поляризации насыщается в полях, меньших 10 кЭ, и остается неизменной вплоть до самых высоких полей, доступных в эксперименте, в то время как у ферробората неодима поляризация меняет знак в поле  $\sim 50$  кЭ. Аналогичное явление переключения знака поляризации наблюдалось нами в ферроборате гольмия при меньших полях (15–20 кЭ). Как показано в [14], данное явление может быть объяснено на основе модели, в которой ион редкой земли находится в поле, слагающемся из внешнего поля  $H$  и поля обмена, действующего со стороны подсистемы железа  $H_{Fe-R}$  в перпендикулярном направлении. Когда действие внешнего поля сравнивается с «подмагничивающим» действием поля обмена, происходит смена знака слагаемых ( $m_{ix}^2 - m_{iy}^2$ ), что приводит и к смене знака магнитоэлектрической поляризации (2).

Величина внешнего магнитного поля, которое способно переключить знак магнитоэлектрической поляризации и магнитострикции, определяется относительной величиной зеемановского вклада в энергию иона по сравнению с обменным взаимодействием Fe–R. Последнее обусловлено взаимодействием спиновых моментов ионов редкой земли  $S_f$  и ионов железа  $S_{Fe}$ :  $IS_f S_{Fe}$ , где  $I$  — обменный интеграл, зависящий от расстояний и углов связи в «молекуле»  $R^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ . В то же время внешнее магнитное поле действует на полный момент, и его вклад в энергию определяется  $g$ -фактором Ланде:  $\mu_{BGR} J_R H$ . Чем меньше  $g$ -фактор, тем больше должно быть внешнее поле, чтобы его действие сравнялось с действием поля обмена. Как видно из магнитоэлектрической зависимости для ферробората самария (рис. 14,б), переключение поляризации не происходит вплоть до самых высоких величин внешнего магнитного поля, доступных в эксперименте. Слабое воздействие магнитного поля на основное состояние мультиплета Sm находится в хорошем соответствии с данными, полученными при измерения магнитных свойств ферробората Sm (рис. 7).

### 2.5. Спонтанная электрическая поляризация в ферроборатах

Ниже температуры Нееля магнитное упорядочение индуцирует магнитоэлектрическую поляризацию, которая в случае легкоплоскостных ферроборатов проявляется в полях порядка 10 кЭ при установлении однородного антиферромагнитного упорядочения (рис. 10,14), а в легкоосных — в поле спин-флопа (рис. 13). Однако даже в отсутствие внешнего магнитного поля в легкоплоскостных ферроборатах самария может наблюдаться отличная от нуля электрическая поляризация, вызванная факторами, которые понижают симметрию кристалла (рис. 3). Таким фактором может быть одно-

осная анизотропия, наведенная механическими напряжениями за счет магнитоупругих взаимодействий.

В тех соединениях, в которых происходит структурный фазовый переход ( $R = Ho, Er$ ), механизмом возникновения спонтанной поляризации может быть разбалансировка векторов антисегнетоэлектрических поляризаций (рис. 3) вследствие механических напряжений. Установление магнитного порядка сопровождается аномалиями в температурной зависимости диэлектрической проницаемости вблизи температуры Нееля, ход которой отличается от закона Кюри–Вейсса (рис. 15,б). Как известно [1], мультиферроики с несобственной сегнетоэлектрической поляризацией, индуцированной магнитным упорядочением, проявляют наиболее сильные магнитоэлектрические свойства.

### Заключение

Таким образом, наличие спонтанной поляризации, а также магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, коррелирующих между собой, позволяет отнести семейство редкоземельных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  к классу мультиферроиков. Сегнетоэлектрическое упо-

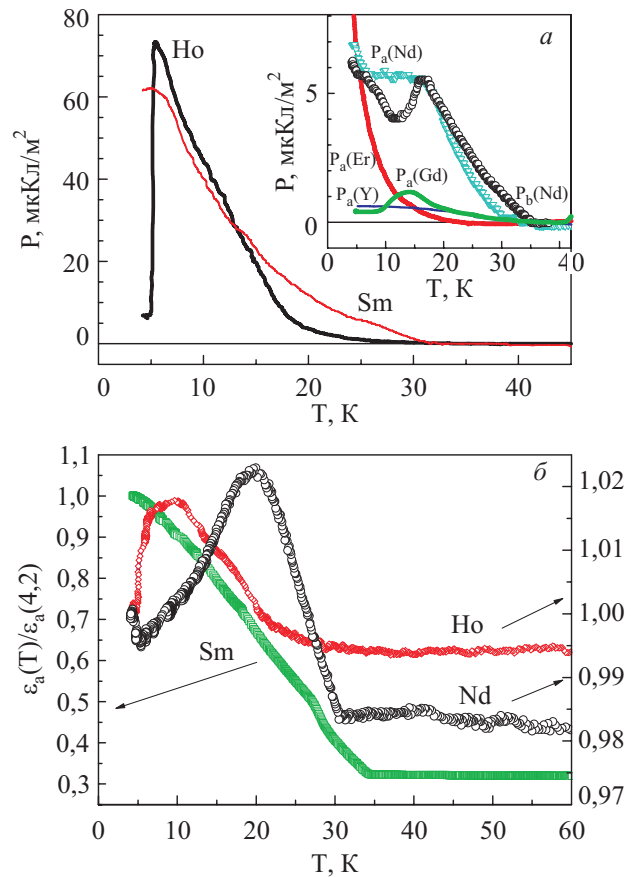


Рис. 15. Температурная зависимость спонтанной поляризации ферроборатов для различных ионов редких земель (а). На вставке представлены температурные зависимости для ферроборатов Er, Gd, Y, а также неодима Nd вдоль осей  $a$  и  $b$ . Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для ферроборатов Sm, Nd, Ho (б).

рядочение, возникающее при температуре ниже  $T_N$ , имеет несобственный характер. Происхождение его может быть связано с понижением симметрии при антиферромагнитном упорядочении, обусловленным, например, индуцированной внутренними механическими напряжениями одноосной анизотропией в базисной плоскости, которая задает преимущественную ориентацию спинов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в реальном кристалле.

Проведенные исследования показывают сильную зависимость не только магнитных, но и магнитоэлектрических свойств редкоземельных ферроборатов от типа редкоземельного иона, в частности от его анизотропии, которая определяет как магнитную структуру (легкоплоскостная или легкоосная), так и значительный вклад в электрическую поляризацию. Это проявляется как в сильной температурной зависимости и возрастании поляризации ниже точки Нееля, так и в ее специфической полевой зависимости, которая наиболее ярко проявляется в случае  $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ .

Измерения в сильных магнитных полях позволяют установить корреляцию магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств редкоземельных ферроборатов. При этом величина магнитоэлектрического отклика по сравнению с магнитоупругим гораздо более чувствительна к основному состоянию редкоземельного иона. Впервые объяснены диэлектрические аномалии при структурном фазовом переходе, свидетельствующие в пользу его антисегнетоэлектрической природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00848-а).

### Приложение

Для рассмотрения электрических свойств системы запишем теперь ниже температуры  $T_s$  инвариантное (относительно высокотемпературной группы  $R32$ ) выражение для ее неравновесного термодинамического потенциала

$$\Delta\Phi_{el} = \frac{AP^2}{2} + \frac{B}{2}(P_A^2 + P_B^2) + \frac{D}{2}[(\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}_A)^2 + (\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}_B)^2] + \frac{D'}{4}P^2(P_A^2 + P_B^2) - \mathbf{P}\mathbf{E}, \quad (\text{A.1})$$

где  $\mathbf{P}$  — вектор электрической поляризации системы,  $(\mathbf{P}_A, \mathbf{P}_B) = q\Delta(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$  — амплитуды поперечной волны поляризации (см. формулу (1)), а  $\mathbf{E}$  — вектор внешнего электрического поля, коэффициенты  $A, B, D, D'$  являются термодинамическими параметрами системы.

Для определения равновесного значения электрической поляризации в системе проварьируем выражение (A.1) по вектору  $\mathbf{P}$ :

$$\frac{\partial\Delta\Phi_{el}}{\partial\mathbf{P}} = 0 = A\mathbf{P} + D[\mathbf{P}_A(\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}_A) + \mathbf{P}_B(\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}_B)] + \frac{D'}{2}\mathbf{P}[(P_A^2 + P_B^2)] - \mathbf{E}, \quad (\text{A.2})$$

Введем единичный вектор  $\mathbf{n}$ , направленный вдоль оси  $c$  кристалла, и разложим вектор  $\mathbf{P}$  по трем взаимно перпендикулярным направлениям, параллельным векторам  $\mathbf{n}, \mathbf{P}_A, \mathbf{P}_B$ :

$$\mathbf{P} = \mathbf{n}(\mathbf{P}\mathbf{n}) + \frac{\mathbf{P}_A}{P_A^2}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}_A) + \frac{\mathbf{P}_B}{P_B^2}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}_B). \quad (\text{A.3})$$

Тогда уравнение (A.2) имеет вид

$$\mathbf{P}(A + D'\Delta^2) + D\Delta^2[\mathbf{P} - (\mathbf{P} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}] = \mathbf{E}. \quad (\text{A.4})$$

Откуда, в частности, сразу следует, что

$$(\mathbf{P} \cdot \mathbf{n})(A + D'\Delta^2) = (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}). \quad (\text{A.5})$$

Решение линейного векторного уравнения (A.5) (три проекции которого являются решением системы трех линейных уравнений) представим в виде суммы параллельной и перпендикулярной оси  $\mathbf{n}$  составляющих

$$\mathbf{P} = \kappa_{\parallel}\mathbf{n}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}) + \kappa_{\perp}[\mathbf{E} - \mathbf{n}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})] \quad (\text{A.6})$$

или

$$\mathbf{P} = (\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp})\mathbf{n}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}) + \kappa_{\perp}\mathbf{E}. \quad (\text{A.7})$$

Величины  $\kappa_{\parallel}$  и  $\kappa_{\perp}$  представляют собой соответственно продольную и поперечную составляющие тензора электрической восприимчивости (поляризуемости) системы. Тогда из соотношений (A.3), (A.4), (A.5) непосредственно следует, что

$$\kappa_{\parallel} = \frac{1}{A + D'\Delta^2}, \quad \kappa_{\perp} = \frac{1}{A + (D + D')\Delta^2}. \quad (\text{A.8})$$

Изотропия поперечной составляющей  $\kappa_{\perp}$  в базисной плоскости, очевидно, вытекает из условия  $P_A^2 = P_B^2 = \Delta^2$ , поэтому для тензора  $\kappa_{\alpha\beta}$  будут выполнены как соотношения для диагональных

$$\kappa_{\perp} = \kappa_{xx} = \kappa_{yy}, \quad \kappa_{\parallel} = \kappa_{zz}, \quad (\text{A.9})$$

так и недиагональных составляющих

$$\kappa_{xy} = \kappa_{yx} = \kappa_{zx} = \kappa_{xz} = \kappa_{yz} = \kappa_{zy} = 0. \quad (\text{A.10})$$

Для величин  $\kappa_{\parallel}$  и  $\kappa_{\perp}$  при прохождении через точку структурного фазового перехода  $T_s$  получим следующие соотношения (в виде скачков):

$$\begin{aligned} \Delta\kappa_{\parallel} &= \kappa_{\parallel}(T = T_s + 0) - \kappa_{\parallel}(T = T_s - 0) \cong \\ &\cong \frac{D'\Delta^2}{A^2} = \kappa(T > T_s) \frac{D'}{A} \Delta^2, \end{aligned} \quad (\text{A.11a})$$

$$\begin{aligned} \Delta\kappa_{\perp} &= \kappa_{\perp}(T = T_s + 0) - \kappa_{\perp}(T = T_s - 0) \cong \\ &\cong \frac{(D + D')\Delta^2}{A^2} = \kappa(T > T_s) \frac{(D + D')}{A} \Delta^2. \end{aligned} \quad (\text{A.11б})$$

Таким образом, в точке структурного фазового перехода  $T_c$  электрическая восприимчивость ферробората гадолиния претерпевает скачок, величина которого пропорциональна квадрату параметра антисегнетоэлектрического упорядочения.

1. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982).
2. Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов, *Сегнетомагнетики*, Наука, Москва (1982).
3. *Сегнетомагнитные вещества, Сб. научн. трудов*, Ю.Н. Веневцев, В.Н. Любимов (ред.), Наука, Москва (1990).
4. А.М. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, and D. Viehland, *Phase Transitions* **79**, 1019 (2006).
5. G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Materials* **21**, 2463 (2009).
6. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishiraka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
7. T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
8. T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A.P. Ramirez, *Phys. Rev.* **B71**, 224425 (2005).
9. V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, V.D. Travkin, A.S. Prokhorov, Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, K.I. Kamilov, and A.M. Balbashov, *Phys. Status Solidi* **B243**, 107 (2006).
10. J. Hemberger, F. Schrettle, A. Pimenov, P. Lunkenheimer, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, and A.H. Loidl, *Phys. Rev.* **B75**, 035118 (2007).
11. А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин, А.С. Прохоров, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.В. Пименов, А.М. Балбашов, *Изв. РАН, Серия физ.* **71**, 1658 (2007).
12. H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
13. А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 335 (2005).
14. 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).
15. А.Н. Васильев, Е.А. Попова *ФНТ* **32**, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 735 (2006)].
16. M.N. Popova, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 716 (2009)
17. S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, and T.T.M. Palstra, *Acta Cryst.* **B61**, 481 (2005).
18. S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, I.S. Lyubutin, and A.G. Gavriluk, *J. Exp. Theor. Phys.* **101**, 1098 (2005).
19. E.A. Popova, N. Tristan, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Leps, and B. Bushner, *Eur. Phys. J.* **B62**, 123 (2008).
20. R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, and C.W. Chu, *Phys. Rev.* **B80**, 104424 (2009).
21. C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov, and I. Gudim, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 196227 (2007).
22. C. Ritter, A. Vorontynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, and R. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 365209 (2008).
23. P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 7975 (2006).
24. E.A. Popova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev, A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, I.A. Gudim, and L.N. Bezmaternykh, *Phys. Rev.* **B75**, 224413 (2007).
25. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 45 (2008).
26. Е.А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс, Р. Клингелер, Б. Бюхнер, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, А.Н. Васильев, *ЖЭТФ* **132**, 121 (2007).
27. Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова, *ЖЭТФ*, **131**, 1030 (2007).
28. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, E. Antic-Fidancev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, and V.L. Temerov, *Phys. Rev.* **B75**, 224435 (2007).
29. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, and L.N. Bezmaternykh, *JMMM* **300**, e440 (2006).
30. D. Fausti, A. Nugroho, P. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, and L.N. Bezmaternykh, *Phys. Rev.* **B74**, 024403 (2006).
31. M.N. Popova, *J. Rare Earths* **27**, 607 (2009).
32. Е.А. Туров, *УФН* **264**, 325 (1994).
33. А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков, *ЖЭТФ* **126**, 887 (2004).
34. S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.V. Kuvardin, K.I. Kamilov, L.N. Bezmaternykh, and E.A. Popova, *JMMM* **300**, e426 (2006).
35. M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, and L.N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 187403 (2009).
36. Г.А. Звягина К.Р. Жеков, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, И.В. Билыч, А.А. Звягин, *ФНТ* **34**, 1142 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 901 (2008)].
37. H. Mo, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, and V.L. Temerov, *Phys. Rev.* **B78**, 214407 (2008).

#### Magnetoelectric and magnetoelastic properties of rare earth iron borates

A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.P. Pyatakov, S.S. Krotov, K.I. Kamilov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.K. Zvezdin, A.M. Kuz'menko, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, and V.L. Temerov

Complex studies of magnetic, ferroelectric, magnetoelectric and magnetoelastic properties of rare-earth iron borates  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ,

Dy, Ho, Er) and  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  were carried out. It is shown that not only magnetic properties but also magnetoelectric ones strongly depend on the type of rare-earth ion, in particular on its anisotropy. This effect makes itself evident in strong temperature dependence of polarization below the Neel point and its peculiar magnetic field dependence, that is determined by the competition between  $f$ - $d$ -exchange and external fields. It is found that the magnetoelectric and magnetoelastic anomalies are in close correlation at magnetic field-induced phase transitions. A spontaneous electric polarization is revealed in the rare earth iron borates below the Neel temperature  $T_N$ . The ferroelectric ordering has an improper character and stipulates a strong mag-

netoelectric coupling below  $T_N$ . In addition to the antiferromagnetic phase transition, the structural phase transition is also studied in the framework of Landau-Ginzburg approach, and the observed anomalies of dielectric and magnetoelectric properties are analyzed.

PACS: **75.80.+q** Magnetomechanical effects, magnetostriction.

Keywords: magnetoelectric effects, magnetoelastic effects, magnetostriction, multiferroics, iron borates, spontaneous electric polarization, structural phase transition.