

## Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

А. К. Звездин<sup>+</sup>, Г. П. Воробьев\*, А. М. Кадомцева\*<sup>1)</sup>, Ю. Ф. Попов\*, А. П. Пятаков<sup>+</sup>, Л. Н. Безматерных<sup>△</sup>,  
А. В. Кувардин\*, Е. А. Попова\*

<sup>+</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

<sup>△</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 26 апреля 2006 г.

Проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств ферробората неодима  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  вдоль различных кристаллографических направлений в сильных импульсных магнитных полях до 230 кЭ в интервале температур 4.2–50 К. Обнаружено, что ферроборат неодима, подобно ферроборату гадолиния, является мультиферроиком, причем с значительно большими (свыше 300 мкКл/м<sup>2</sup>), значениями электрической поляризации, управляемой магнитным полем, и гигантским квадратичным магнитоэлектрическим эффектом. Из экспериментальных данных впервые определено поле обмена редкоземельной и железной подсистем (~ 50 кЭ). Проведен теоретический анализ, основанный на магнитной симметрии и квантовых свойствах иона Nd в кристалле, позволивший объяснить необычное поведение магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств ферробората неодима в сильных магнитных полях и наблюдаемую корреляцию между ними.

PACS: 75.80.+q

В семействе редкоземельных ферроборатов  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в настоящее время наиболее исследован  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (основное состояние ионов  $\text{Gd}^{3+}$   $^8S_{7/2}$ ) [1–4], в котором наблюдается структурный фазовый переход при 156 К, антиферромагнитное упорядочение спинов  $\text{Fe}^{3+}$  при  $T_N = 38$  К и спин-переориентационный переход при  $T_R \sim 10$  К. Недавно обнаруженные в нем индуцированные магнитным полем фазовые переходы и сопровождающие их эффекты управления электрической поляризацией с помощью магнитного поля свидетельствуют о принадлежности этого соединения к классу мультиферроиков [5].

Представляло интерес изучить влияние основного состояния и ионного радиуса редкоземельного иона в ферроборатах на их свойства и фазовые переходы. С этой целью было предпринято комплексное исследование различных свойств монокристалла ферробората неодима  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $T_N \sim 32$  К), в котором ион  $\text{Nd}^{3+}$  обладает большим ионным радиусом по сравнению с  $\text{Gd}^{3+}$  и является крамерсовским ионом с основным состоянием  $^4I_{9/2}$ . Так же как и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  имеет ромбоэдрическую структуру с пространственной группой R32, и в нем возможен эффект управления электрической поля-

ризацией с помощью магнитного поля, аналогично обнаруженному в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [5]. Для сопоставления свойств  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  было предпринято исследование магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств в монокристаллах  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в сильных импульсных магнитных полях.

**Экспериментальные результаты.** Измерялись намагниченность, электрическая поляризация и магнитострикция монокристалла  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в сильных магнитных полях до 230 кЭ при  $H \parallel c$  и  $H \perp c$  в интервале температур 4.2–50 К.

На рис.1 представлены кривые намагничивания вдоль осей  $a$  и  $c$  кристалла  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при температурах 4.5, 15, 20, 30 К (ось  $a$  направлена вдоль одной из трех осей второго порядка, перпендикулярных оси  $c$  третьего порядка). Как показали измерения, величина намагниченности при приложении поля вдоль оси  $c$  практически не зависела от температуры  $T$ . Кривые намагничивания вдоль осей  $a$  и  $b$  кристалла совпадали и демонстрировали зависимость от температуры (рис.1). В полную намагниченность  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  вносят вклады как слабо зависящая от  $T$  антиферромагнитная решетка железа, так и редкоземельная подрешетка ионов  $\text{Nd}^{3+}$  с сильной зависимостью от  $T$ :

$$\mathbf{M}(H, T) = \mathbf{M}_{\text{Fe}}(H) + \mathbf{M}_{\text{Nd}}(H, T). \quad (1)$$

<sup>1)</sup>e-mail: kadomts@plms.phys.msu.ru

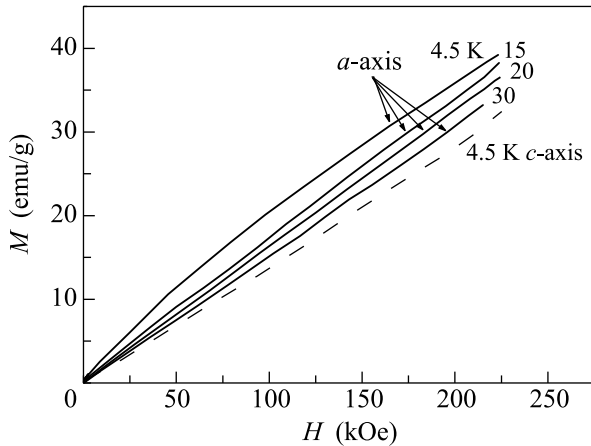


Рис.1. Зависимость намагниченности от магнитного поля, направленного вдоль осей  $a$  и  $c$ , для монокристалла  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

При ориентации магнитного поля вдоль оси  $a$  кристалла в области низких температур 4.2–25 К возникали продольные магнитоэлектрические деформации, которые имели куполообразную зависимость от величины магнитного поля (рис.2). Так при тем-

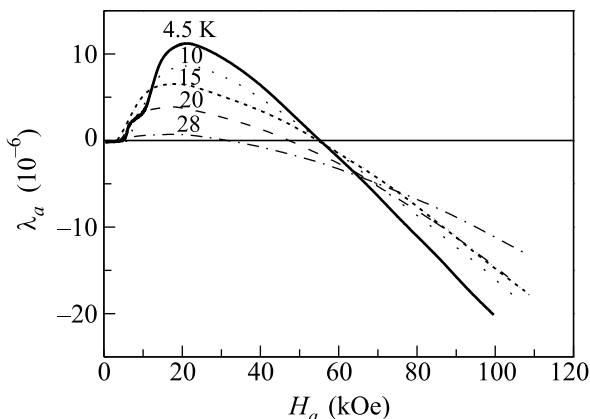


Рис.2. Изотермы продольной магнитоэлектрической деформации от магнитного поля, направленного вдоль оси  $a$  для монокристалла  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

пературе 4.2 К в магнитном поле  $H^{\text{crit}} \sim 10$  кЭ наблюдался положительный скачок продольной магнитоэлектрической деформации ( $\sim 10^{-5}$ ), который уменьшался с ростом температуры, обращаясь в нуль при 25 К. С увеличением магнитного поля при  $H \sim 50$  кЭ продольная магнитоэлектрическая деформация изменяла знак и наблюдаемая выше при 28 К отрицательная магнитоэлектрическая деформация квадратично зависела от магнитного поля. Как будет показано ниже, в теоретической модели значение поля 50 кЭ, в котором магнитоэлектрическая деформация меняет знак, соответствует полю обмена, действующего со сторо-

ны антиферромагнитной подсистемы железа на ионы редкой земли.

В том же интервале температур 4.2–25 К было обнаружено также при  $H \parallel a$  в полях  $H^{\text{crit}} \sim 10$  кЭ скачкообразное возникновение большой положительной продольной электрической поляризации ( $\sim 400$  мкКл/м<sup>2</sup> при 4.5 К), которая с ростом поля уменьшалась и изменяла знак при тех же значениях поля 50 кЭ, что и магнитоэлектрическая деформация. Однако в отличие от магнитоэлектрической деформации, в полях, превышающих  $\sim 80$  кЭ, электрическая поляризация насыщалась (рис.3), достигая значения  $\sim -320$  мкКл/м<sup>2</sup>. Следует отметить, что электрическая поляризация на-

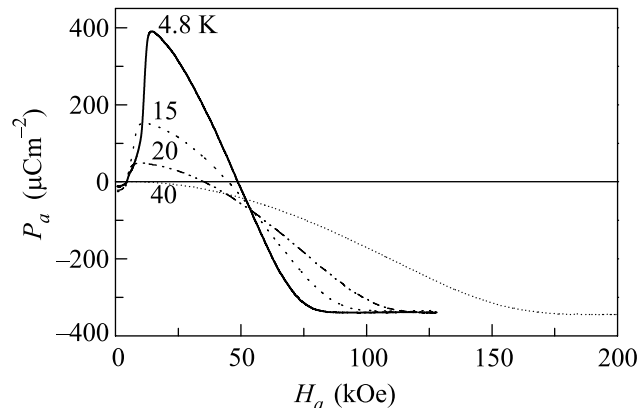


Рис.3. Зависимость продольной электрической поляризации от магнитного поля, направленного вдоль оси  $a$  для монокристалла  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

сыщения  $P_a(H_a)$  в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в 30 раз превышала значение, наблюдаемое для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Величины продольной магнитоэлектрической деформации и электрической поляризации при  $H \parallel c$  при всех температурах (4.2–50 К) были на порядок меньше, чем вдоль оси  $a$ , и имели квадратичную зависимость от магнитного поля, что, по-видимому, указывает на ориентацию спинов ионов железа в  $ab$ -плоскости. В самой  $ab$ -плоскости в отсутствие поля существуют три равноправных направления, соответствующих трем осям второго порядка. Приложение поля в плоскости заставляет магнитные моменты подрешеток железа переориентироваться в поле  $H \sim 10$  кЭ в направлении, перпендикулярном полю. Тот факт, что величины скачков продольной магнитоэлектрической деформации при ориентации магнитного поля вдоль оси  $b$  кристалла (то есть перпендикулярно одной из осей второго порядка) были на порядок меньше ( $\lambda_b(H_b) \sim 10^{-6}$ ) скачков поляризации при  $H \parallel a$ , возможно, указывает на преимущественную ориентацию спинов вдоль осей второго порядка.

Поперечная электрическая поляризация  $P_a(H_b)$  в отличие от продольной  $P_a(H_a)$  в сильном магнитном

поле не насыщалась, достигая при 4.5 К в поле 200 кЭ большого значения  $2 \text{ мКл/м}^2$  (рис.4).

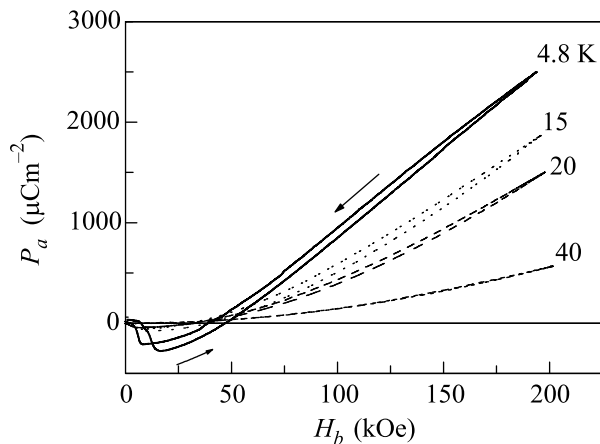


Рис.4. Зависимость электрической поляризации вдоль оси  $a$  от магнитного поля, направленного вдоль оси  $b$  для монокристалла  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

**Теоретическая модель, магнитная симметрия и обсуждение результатов.** Для обсуждения результатов экспериментов используем модель магнитной структуры  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , которая уже была рассмотрена ранее [2, 5] для ферробората гадолиния, но с некоторыми дополнительными нюансами относительно подсистемы редкоземельных ионов.

Суть этой модели сводится к следующему. Подсистема ионов  $\text{Fe}^{3+}$  описывается при помощи двух магнитных подрешеток, антиферромагнитно связанных между собой обменным полем. Пусть  $\mathbf{M}_1$ ,  $\mathbf{M}_2$  – магнитные моменты подрешеток железа, а  $\mathbf{M}_{\text{Fe}} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ ,  $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$  – намагниченность и вектор антиферромагнетизма подсистемы ионов железа, соответственно,  $|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2| \approx \frac{15}{2} \mu_B / f.u.$  Магнитная анизотропия ферробората неодима такова, что вектор  $\mathbf{L}$  лежит в базисной плоскости ( $ab$ -плоскости) кристалла (при  $H = 0$ ) во всем диапазоне температур от 0 до  $T_N$ , в отличие от  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , где имеет место переориентация спинов железа от базисной плоскости к  $c$ -оси при  $T = 10 \text{ К}$ . Согласно существующим представлениям, эта переориентация обусловлена взаимодействием ионов Gd с подсистемой ионов железа. В случае  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ситуация обратная – ионы Nd усиливают стабильность базисной плоскости для спинов железа, то есть увеличивают соответствующую константу анизотропии, удерживающую спины ионов железа в  $ab$ -плоскости. Это – характерное свойство ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .

Так как в базисной плоскости, согласно симметрии кристаллической структуры ферроборатов, имеются три оси легкого намагничивания, совпадающие с осями 2-го порядка, то очевидно, что в равновесных

условиях кристалл разбивается на 3 типа доменов, в каждом из которых вектор  $\mathbf{L}$  ориентирован вдоль соответствующей оси 2-го порядка. Этот факт нужно учитывать при рассмотрении процессов намагничивания в относительно слабых полях (до 10 кЭ, как следует из экспериментальных магнитоэлектрических и магнитострикционных зависимостей).

Для дальнейшего анализа естественно разбить область магнитных полей на два диапазона: а) относительно слабых полей до 10 кЭ, б) сильных полей, больших 10 кЭ. В первом диапазоне полей магнитная и доменная структуры образца перестраиваются таким образом, что вектор  $\mathbf{L}$  в результате становится однородным по образцу и направленным перпендикулярно внешнему магнитному полю, после чего дальнейший процесс перемагничивания определяется редкоземельной подсистемой и скашиванием (spin-flip) подрешеток железа. Последний процесс растянут на диапазон полей порядка  $10^6 \text{ Э}$ , поэтому в интервале полей до  $10^5 - 2 \cdot 10^5 \text{ Э}$  можно считать, что

$$\mathbf{M}_{\text{Fe}} = \chi_{\perp} \mathbf{H}, \quad (2)$$

где  $\chi_{\perp}$  – перпендикулярная восприимчивость железной подрешетки (взаимодействие с редкоземельной подсистемой практически не влияет на процесс скашивания подрешеток железа в Nd ферроборате).

Перейдем к рассмотрению системы ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Как обычно, обменным взаимодействием Nd–Nd будем пренебрегать (его энергия  $\lesssim 1 \text{ К}$ ), то есть подсистема ионов Nd предполагается парамагнитной и находится под воздействием обменного поля со стороны ионов железа. Другое важное воздействие на ионы Nd – кристаллическое поле, расщепляющее его основной мультиплет на 5 крамерсовских дублетов. Напомним, что основным мультиплетом  $\text{Nd}^{3+}$  является  ${}^4I_{9/2}$  с  $S = 3/2$ ,  $L = 6$ ,  $J = 9/2$ . Согласно спектроскопическому эксперименту [6], основной дублет расщепленного мультиплета  ${}^4I_{9/2}$  достаточно хорошо отделен от возбужденных дублетов, поэтому во всем интересующем нас интервале температур (4.2–30 К) ионы  $\text{Nd}^{3+}$  можно рассматривать в “однодублетном” приближении. Вторым важным следствием оптического эксперимента [6] является то, что основной дублет ионов  $\text{Nd}^{3+}$  расщеплен (энергия расщепления  $\sim 8.8 \text{ см}^{-1}$  при 4.2 К и постепенно понижается до нуля при  $T = T_N$ ). Это означает, что ионы  $\text{Nd}^{3+}$  намагничены, то есть обладают при  $T < T_N$  магнитными моментами. В то же время кривые намагниченности  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $H \rightarrow 0$  стремятся к нулю при всех ориентациях магнитного поля. Учитывая эти экспериментальные данные, мы полагаем, что систему ионов  $\text{Nd}^{3+}$  следует разделить на две

подсистемы, каждая из которых характеризуется моментом (в расчете на один ион)

$$\mathbf{m}_{i,\alpha}(H, T) = \frac{g_\alpha \mu_B \mathbf{H}_{\text{eff}}^i}{2 H_{\text{eff}}} \text{th} \left( \frac{g_\alpha \mu_B H_{\text{eff}}}{2kT} \right) + \chi_\alpha^{VV} \mathbf{H}_{\text{eff}}, \quad (3)$$

где  $g_\alpha$  – эффективный  $g$ -фактор основного дублета иона  $\text{Nd}^{3+}$ , индекс  $\alpha = \perp, c$  определяет ориентацию магнитного момента,  $\perp$  относится к базисной плоскости,  $c$  – к оси  $c$  (малое влияние магнитной анизотропии в плоскости на величину  $g_\perp$  здесь не учитывается);  $\mathbf{H}_{\text{eff}}^i = \pm \mathbf{H}_{\text{exch}} + \mathbf{H}$ ,  $\mathbf{H}_{\text{exch}}$  – обменное поле, действующее на ионы редкой земли со стороны подрешеток железа, знаки  $\pm$  соответствуют двум антиферромагнитным подрешеткам, индексы  $i = 1, 2$  нумеруют редкоземельные подсистемы,  $\chi_\alpha^{VV}$  – ван-флековская восприимчивость.

Формула (3) удовлетворяет как упомянутому выше оптическому эксперименту (“однодублетное” расщепление в нулевом поле) [6], так и данным магнитных измерений (стремление полной намагниченности редкоземельной подсистемы  $\mathbf{M}_{\text{Nd}} = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2$  к нулю при  $H \rightarrow 0$ ). Что касается величины эффективного  $g$ -фактора, то к настоящему времени ситуация еще не вполне выяснена. Для свободного иона величина магнитного момента  $\mu_0$  определяется как  $\mu_0 = gJ\mu_B = \frac{8}{11} \times \frac{9}{2}\mu_B \approx 3.2\mu_B$ . Однако формула (3) соответствует “однодублетному” приближению. В этом случае  $g_\alpha$  определяется матричными элементами оператора магнитного момента  $\langle 1|g\mu_B \mathbf{J}|2 \rangle$  между волновыми функциями основного крамерсовского дублета  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ . Последние пока неизвестны, но из анализа эксперимента можно заключить, что при намагничивании в базисной плоскости магнитный момент иона редкой земли составляет  $g_\perp \mu_B \approx 2.7\mu_B$ , как будет показано ниже, в то время как при намагничивании вдоль оси  $c$  вклад редкоземельной подсистемы практически равен нулю (то есть  $g_c \sim 0$ ), на что указывает отсутствие температурной зависимости  $M(H||c)$  (рис.1).

С учетом сделанных выше замечаний полная намагниченность системы редкоземельных ионов, получаемая суммированием (3) по  $i$ , равна (в расчете на одну молекулу)

$$M_\perp^{\text{Nd}} = \frac{g_\perp \mu_B}{2} \frac{H_\perp}{H_{\text{eff}}} \text{th} \left( \frac{g_\perp \mu_B H_{\text{eff}}}{2kT} \right) + \chi_\perp^{VV} H_\perp, \quad (4a)$$

$$M_c^{\text{Nd}} = \chi_c^{VV} H_c, \quad (4b)$$

где  $H_{\text{eff}} = \sqrt{H_{\text{exch}}^2 + H_\perp^2}$ .

Используя в качестве обменного поля между редкоземельной и железной подрешеткой  $H_{\text{exch}} \approx 50$  кЭ (поле, в котором редкоземельный вклад в электрическую поляризацию и магнитострикцию меняет знак

(рис.2, 3)), по величине расщепления  $\Delta = g_{\text{eff}} \mu_B H = 8.8 \text{ см}^{-1}$  из оптического эксперимента [6] оцениваем эффективный  $g$ -фактор  $g_\perp \approx 2.7$ . С использованием этих данных в пренебрежении ван-флековской восприимчивостью  $\chi_\alpha^{VV} \approx 0$  формулы (1), (2), (4) хорошо описывают экспериментальные кривые рис.1. Наклон зависимости при  $H||c$  позволяет определить значение антиферромагнитной восприимчивости  $\chi_\perp \approx 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$ , что соответствует полю обмена антиферромагнитной подсистемы железа  $H_E \sim 700$  кЭ.

Перейдем к анализу магнитоэлектрических и магнитоупругих измерений. Для математического описания взаимосвязи электрической поляризации  $\mathbf{P}$ , вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$  и намагниченности железной подрешетки  $\mathbf{M}_{\text{Fe}}$ , а также намагниченностей редкоземельной подсистемы  $\mathbf{m}$ ; рассмотрим трансформационные свойства векторов  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{M}$  и тензорных величин относительно преобразований пространственной группы  $R32$ . Отметим, что магнитная элементарная ячейка ферробората неодима в два раза превышает (в направлении оси  $c$ ) кристаллохимическую, что не позволяет непосредственно использовать традиционный подход к теории антиферромагнетизма, основанный на магнитной и пространственной симметрии [7–9], в котором предполагается, что кристаллохимическая ячейка совпадает с магнитной. Очевидный путь преодолеть эту трудность – удвоить кристаллохимическую ячейку ферробората неодима и тем самым вернуться к традиционному подходу. Следуя ему, редуцируем пространственную группу  $R32$ , полагая трансляции на постоянные элементарной ячейки в базисной плоскости и удвоенную трансляцию вдоль оси  $c$  равными тождественному преобразованию  $E$ . Редуцированная группа  $\tilde{G}_{32}$  характеризуется следующими генераторами:  $E$  – единичное преобразование,  $C_{32}^+$  – ось третьего порядка, параллельная оси  $c$ ,  $2_x^+$  – одна из трех осей второго порядка, перпендикулярная оси  $c$  и направленная вдоль оси  $a$ ,  $T_1^-$  – трансляция на один период решетки вдоль оси  $c$ . Знаки  $\pm$  обозначают обменную симметрию. Так, четные операции симметрии  $C_3^+$ ,  $2_x^+$  переводят антиферромагнитную подрешетку саму в себя, а нечетная операция  $T_1^-$  переводит одну антиферромагнитную подрешетку в другую, с противоположным направлением намагниченности.

Используя эти генераторы, можно построить таблицу трансформационных свойств необходимых тензорных величин для пространственной группы  $\tilde{G}_{32}$ . Как следует из таблицы, формулы для компонент вектора  $P$  имеют вид

$$P_x = c_1 L_y L_z + c_2 (L_x^2 - L_y^2) +$$

Трансформационные свойства основных физических тензоров в группе  $\tilde{G}_{32}$ ,  $R$  – матрица поворота на  $120^\circ$ ,  $P_i$ ,  $L_i$ ,  $M_i$  – компоненты векторов электрической поляризации, антиферромагнетизма и намагниченности, соответственно,  $u_{ij}$  – компоненты тензора магнитострикции

	$E$	$T_1$	$C_3$	$2_x$	$L_i$	$M_i$	$L_i L_j$	$M_i M_j$	$P_i$	$u_{ij}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1			$L_x^2 + L_y^2; L_z^2$	$M_x^2 + M_y^2; M_z^2$		$u_{xx} + u_{yy}; u_{zz}$
$\Gamma'_1$	1	-1	1	1						
$\Gamma_2$	1	1	1	-1		$M_z$			$P_z$	
$\Gamma'_2$	1	-1	1	-1	$L_z$					
$\Gamma_3$	1	1	$R$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} L_y L_z \\ -L_x L_z \\ L_x^2 - L_y^2 \\ -2L_x L_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} M_y M_z \\ -M_x M_z \\ M_x^2 - M_y^2 \\ -2M_x M_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} u_{xx} - u_{yy} \\ -2u_{xy} \\ u_{yz} \\ -u_{xz} \end{pmatrix}$ ;
$\Gamma'_3$	1	-1	$R$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \end{pmatrix}$					

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \{c_3(m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + c_4 m_{iz} H_y + c_5 m_{iz} m_{iy}\}, \quad (5a)$$

$$P_y = -c_1 L_x L_z - 2c_2 L_x L_y -$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \{2c_3 m_{ix} m_{iy} + c_4 m_{iz} H_x + c_5 m_{iz} m_{ix}\}, \quad (5b)$$

$$P_z = c_6 L_x L_z (L_x^2 - 3L_y^2) + \frac{1}{2} c_7 \sum_{i=1}^2 m_{ix} m_{iz} \{m_{ix}^2 - 3m_{iy}^2\}, \quad (5b)$$

где суммирование ведется по двум парамагнитным подсистемам редкоземельной подрешетки.

Тот факт, что электрическая поляризация в ферророборате неодима превышает таковую в  $GdFe_3(BO_3)_4$ , позволяет заключить, что основную роль в формулах (5) играет редкоземельная подсистема, то есть слагаемые, определяемые константами  $c_3, c_4, c_5, c_7$ , поэтому слагаемые с коэффициентами  $c_1, c_2, c_6$  во избежание громоздких формул в первом приближении можно опустить.

В формулах (5) коэффициенты  $c_3, c_4, c_5, c_7$  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 (см. формулу (3)).

Рассмотрим сначала случай  $\mathbf{H} = (H_x, 0, 0)$ . Предполагая, что при  $H_x = 0$  в образце существуют домены с векторами  $\mathbf{L}$ , ориентированными вдоль трех легких осей, легко убедиться, что усреднение по этим доменам (предполагается, что они обладают равными суммарными объемами) обращает компоненты поляризации  $\langle P_i \rangle$  в нуль, где  $\langle \rangle$  – знак усреднения. С ростом поля происходит смещение доменов и переориентация спинов железа к оси  $y$  (как это обычно происходит в антиферромагнетиках за счет анизотропии восприимчивости) так, что при  $H_x \geq 10$  кЭ

в образце устанавливается однородное состояние с  $\mathbf{L} = (0, L_y, 0)$  и с соответствующим максимумом величины  $P_x$ . На рис.3 обращает на себя внимание скачок компоненты  $P_x$  при  $H \approx 10$  кЭ, который естественно связать со спин-флопом в домене с исходным состоянием  $\mathbf{L} = (L_x, 0, 0)$ .

При  $H > 10$  кЭ имеем  $\mathbf{L} = (0, \pm L, 0)$ ,  $m_{1x} = m_{2x}$ ,  $m_{1y} = -m_{2y}$ ,  $m_{1z} = m_{2z} \approx 0$ , поэтому, согласно формулам (3)–(5),

$$P_x(H||x) \sim \left( \frac{H^2 - H_{\text{exch}}^2}{H_{\text{exch}}^2 + H^2} \right). \quad (6)$$

При  $H = H_{\text{exch}} = 50$  кЭ величины компонент намагниченностей вдоль осей  $a$  и  $b$  оказываются равными  $|m_{iy}| = |m_{ix}|$  и продольная поляризация (6) обращается в нуль, что подтверждается данными эксперимента (рис.3). Природа насыщения изотерм  $P_x(H)$  пока не вполне ясна. Вероятно, это связано с нелинейными свойствами электрической подсистемы кристалла.

Рассмотрим случай  $\mathbf{H} = (0, H, 0)$ , в котором спины ионов железа переориентируются к оси  $x$ . В этом случае спин-флопа не происходит и спины переориентируются в отличие от предыдущего случая непрерывно, без скачка, что и демонстрируют зависимости, приведенные на рис.4. При  $H > 10$  кЭ имеем  $\mathbf{L} = (\pm L, 0, 0)$ ,  $m_{1y} = m_{2y}$ ,  $m_{1x} = -m_{2x}$ ,  $m_{1z} = m_{2z} \approx 0$ , поэтому

$$P_x(H||y) = -P_x(H||x), \quad (7)$$

где  $P_x(H||x)$  определяется формулой (6). Формула (7) качественно правильно передает полевую зависимость электрической поляризации  $P_x(H||y)$  в интервале полей от 10 кЭ до 70–80 кЭ с тем же значением  $H_{\text{exch}} \approx 50$  кЭ, хотя следует отметить некоторое систематическое превышение экспериментальных кривых относительно предсказываемой теоретически по формуле (7). Суть этого расхождения обсуждается ниже.

При  $H > 80$  кЭ поведение кривой  $P_x(H||y)$ , как видно из рис.4, кардинально отличается от  $P_x(H||x)$ : первая в отличие от второй обнаруживает сильный, практически квадратичный рост, вплоть до полей  $H > 200$  кЭ. Этот факт заслуживает специального рассмотрения.

Формулы (5)–(7), которые использованы выше для анализа полевой зависимости  $P_i(H)$ , не учитывают тот факт, что с возникновением электрической поляризации в образце изменяется кристаллическая симметрия от класса 32 к классу 2 (при  $\mathbf{P} = (P_x, 0, 0)$ ). В классе 2, в частности, магнитная восприимчивость редкоземельных ионов больше не является диагональным тензором, как в классе 32. В тензоре  $\chi_{ik}$  появляются дополнительные ненулевые компоненты  $\chi_{23}$  и  $\chi_{32}$  (в системе координат с  $x||$  оси второго порядка). Это означает, что при  $\mathbf{H} = (0, H, 0)$  возникает  $z$ -компонента намагниченности ионов Nd:  $m_{iz} = \chi_{32}H_y$ , что ведет к возникновению дополнительного вклада в  $P_x(H||y)$ :

$$\Delta P_x(H||y) = c_4 m_z H_y + c_5 m_z m_y \sim H_y^2, \quad (8)$$

что объясняет рост поляризации в сильных полях, а также отмеченное выше систематическое превышение экспериментальных кривых над теоретическими (7) в умеренных полях (в этом же направлении “действует” неучтенный сравнительно малый вклад от железной подрешетки, пропорциональный  $(L_x^2 - L_y^2)$ ).

Заметим, что согласно симметрии тензора  $\chi_{ik}$ , в классе 2, в магнитном поле  $\mathbf{H} = (H_x, 0, 0)$   $m_{iz} = 0$ , поэтому при такой ориентации поля не возникает дополнительных членов пропорциональных  $m_z$  в электрической поляризации.

Из таблицы может быть также получено, что выражение для магнитоупругой энергии включает в себя члены вида

$$f_{M-Elastic} = \dots + c_1(u_{xx} - u_{yy})(L_x^2 - L_y^2) + c_2(u_{xx} - u_{yy}) \sum_{i=1}^2 \{m_{ix}^2 - m_{iy}^2\} + \dots \quad (9)$$

Как следует из этого выражения, члены, соответствующие продольной магнитоэлектрической поляризации  $(u_{xx} - u_{yy})$ , пропорциональны разности  $(m_{ix}^2 - m_{iy}^2)$ , подобно  $x$ -компоненте поляризации (формула (5а)). Этим объясняется корреляция, наблюдающаяся в экспериментальных зависимостях для продольной поляризации (рис.3) и продольной магнитоэлектрической поляризации (рис.2): смена знака эффекта происходит при одних и тех же значениях поля  $\sim 50$  кЭ, равного полю  $f-d$ -обмена.

Что касается поведения электрической поляризации и магнитоэлектрической поляризации при  $H||c$ , то их квадратичная зависимость от поля качественно объясняется ско-

сом подрешеток железа в поле (spin-flip) (см. формулу (2)).

Таким образом, на основе проведенного исследования установлено, что ферроборат неодима, подобно ферроборату гадолиния, является мультиферроиком, причем со значительно большими (свыше  $300$  мкКл/м<sup>2</sup>) значениями электрической поляризации, управляемой магнитным полем и гигантским квадратичным магнитоэлектрическим эффектом (порядка  $10^{-17}$  с/А). На основе теоретической модели, описывающей магнитные свойства иона неодима в кристалле, объяснены результаты измерений кривых намагничивания ферробората неодима, оценено поле  $f-d$ -обмена (50 кЭ) и значения  $g$ -фактора иона неодима для направлений в базисной плоскости  $g_{\perp} \sim 3$  и главной оси  $g_c \sim 0$ . Необычное поведение магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств и наблюдаемая корреляция между ними объяснены в рамках симметричного подхода. Объяснено также различие в полевых зависимостях для продольной,  $P_a(H_a)$ , и поперечной,  $P_a(H_b)$ , электрических поляризации.

Авторы выражают признательность М.Н. Поповой и А.Н. Васильеву за постоянный интерес к работе. Исследования поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 04-02-16592-а, # 05-02-16997-а, # 04-02-81046-Бел2004-а, частично поддержаны Советом по грантам Президента Российской Федерации по программе поддержки молодых российских ученых (грант МК-3764.2005 г.) и Фондом “Династия”.

1. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim et al., JMMM **258-259**, 532 (2003).
2. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, О. А. Баюков, ЖЭТФ **246**, 887 (2004).
3. R. Z. Levitin, E. A. Popova, R. M. Chtsherbov et al., Письма в ЖЭТФ **79**, 531 (2004).
4. S. A. Kharlamova, S. G. Ovchinnikov, A. D. Balaev et al., ЖЭТФ **128**, 1252 (2005).
5. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
6. E. P. Chukalina, D. Yu. Kuritsin, M. N. Popova et al., Phys. Lett. A **322**, 239 (2004).
7. Е. А. Туров, УФН **164**, 325 (1994).
8. Е. А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, М.: изд. АН СССР, 1963.
9. А. С. Боровик-Романов, *Лекции по низкотемпературному магнетизму (Магнитная симметрия антиферромагнетиков)*, Новосибирский государственный университет, 1976.