

ПАРА- И ДИАМАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ $Tb_2(MoO_4)_3$ И $LiIO_3$

Ю.В. Шалдин

Международная лаборатория сильных магнитных полей
и низких температур, Вроцлав, Польша
(Поступило в Редакцию 26 апреля 1994 г.
В окончательной редакции 18 ноября 1994 г.)

Впервые возможность наблюдения парамагнитоэлектрического эффекта (ПМЕ) была рассмотрена Бломбергенем [1], а затем ПМЕ был обнаружен и исследован в кристаллах $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ в соавторстве с Хоу [2]. Было установлено, что ПМЕ в кристаллических средах описывается коэффициентами полярного тензора третьего ранга, отличными от нуля только в ацентрических классах кристаллов. Величины коэффициентов ξ_{231} в сульфате никеля зависят от ориентации внешних воздействий, а температурная зависимость в области от 1.8 до 70 К немонотонна и имеет максимум при $T \simeq 3.1$ К. В широком понимании этого термина магнитоэлектрические взаимодействия могут быть изучены оптическими методами, о чем свидетельствует обнаружение магнитоэлектрооптического эффекта в области антиферромагнитного упорядочения кристалла $CsCuCl_3$ [3]. Как нам представляется, эффективность подобного рода взаимодействий определяется специфическим анизотропным (с учетом спина) вырождением колебательных и электронных уровней ацентрического кристалла, снимаемого в первом порядке теории возмущения [4]. Возможность наблюдения магнитоэлектрических взаимодействий от пьезоэлектриков-диамагнетиков до кристаллов с магнитным упорядочением свидетельствует о фундаментальном характере последних, а сами результаты исследования позволяют уточнить структуру оптических и решеточных спектров ацентрических кристаллов.

В зависимости от условий эксперимента взаимодействия между электрической и магнитной подсистемами ацентрических кристаллов приводят, либо к поляризации среды

$$P_i = -\frac{\partial \Phi_{ME}}{\partial E_i} = \xi_{ijk} H_k H_j + 0(\epsilon)$$

магнитным полем, либо к изменению магнитной восприимчивости диа- и парамагнетиков

$$M_i = \frac{\partial \Phi_{ME}}{\partial H_i} = (\chi_{ij} + \xi_{ijk} E_k) H_j + 0(\epsilon)$$

в электрическом поле. Здесь $\Phi_{ME} = -\xi_{ijk} E_k H_j H_k$ — член разложения термодинамического потенциала, ответственный за магнитоэлектрические взаимодействия.

В данном сообщении излагаются результаты исследований магнитоэлектрических взаимодействий в пара- и диамагнетиках-пироэлектриках в сильных магнитных полях при гелиевых температурах.

Объектами исследований были выбраны парамагнитный сегнетоэлектрик $Tb_2(MoO_4)_3$ и диамагнитный пироэлектрик $LiIO_3$, удельные магнитные восприимчивости которых при $T \simeq 4.2$ К равны соответственно 10^{-2} и 10^{-7} cm^3/g . Из монокристаллов оптического качества вырезались образцы z -среза в виде плоскопараллельных пластинок размерами $6.0 \times 7.1 \times 1.0$ и $5.8 \times 6.4 \times 1.0$ мм. Материалом для электродов служила серебряная паста и золото, предварительно нанесенное катодным распылением на поверхности образцов. Образцы монтировались в кристаллодержателе, размещенном на конце вставки гелиевого криостата со сверхпроводящим магнитом фирмы «Intermagnetic». Вставка представляла собой коаксиальную линию с сапфировыми изоляторами и заполнялась парами азота. Малогабаритный электрометр с динамическим конденсатором, разработанный В.И. Нижанковским специально для измерения слабых зарядов, монтировался при помощи коаксиального разъема сверху вставки. Регистрация индуцированного магнитным полем заряда

$$Q_3(H) = S \xi_{333} H_3^2, \quad (1)$$

где S — поверхность образцов, осуществлялась самописцем «Servagog» $xy-233$. Поскольку ожидаемый эффект весьма мал, были предприняты меры по стабилизации дрейфа нуля всего измерительного комплекса. В отдельные отрезки времени дрейф нуля $\alpha(t)$ не превышал 10^{-13} С в течение всего эксперимента.¹ Типичные зависимости $Q_3(H)$ для $LiIO_3$ в условиях дрейфа нуля представлены на рис. 1. Аппроксимируя кривую 1, функцией вида $Q_3^+ \simeq S[-\alpha(t) + \xi_{333} H^2]$, будем исходить из того, что и при уменьшении H кривую 2 можно представить в виде $Q_3^- \simeq S[-\alpha(t_0 + t) + \xi_{333} H^2]$. Поскольку по крайней мере разность величин $\alpha(2t_0) - \alpha(0)$ (где t_0 — время проведения эксперимента) соизмерима с ошибкой измерений, следует полагать $\frac{1}{2}[Q_3^+ - Q_3^-] \simeq S \xi_{333} H^2$.

$Tb_2(MoO_4)_3$. Результаты измерений зависимости величины $Q_3(H)$ приведены на рис. 2. В полях до 3 Т величина $Q_3(H)$ квадратична; дальнейшее увеличение магнитного поля приводит к линейаризации зависимости, обусловленной, по-видимому, переходом парамагнетика в магнитоэлектрическое состояние,² т.е. в образце возникает магнитное упорядочение редкоземельных парамагнитных ионов, что и подтверждают результаты измерений намагниченности $Tb_2(MoO_4)_3$ вдоль оси z (рис. 2, c). Вычисленные нами значения коэффициентов ξ_{333} и ξ_{33}^* при $T = 4.2$ К представлены в таблице. Для сравнения там же мы приводим значения величин коэффициентов для магнитоэлектрика типа борацита и парамагнетика сульфата никеля при гелиевых температурах.

$LiIO_3$. Для образца z -среза этого диамагнетика данные эксперимента указаны на рис. 3. Экспериментальные точки (1) и (2) со-

¹ Длительность эксперимента определялась техническими параметрами сверхпроводящего соленоида и составляла 50 min.

² Здесь следовало бы ввести представление о магнитной симметрии [5], что позволяет записать соотношение (1) в виде $Q_3(H) = S \xi_{33}^* H_3^2$, где коэффициент ξ_{33}^* псевдотензора второго ранга описывает магнитоэлектрические взаимодействия в молибдате тербия в полях выше 2.5 Т.

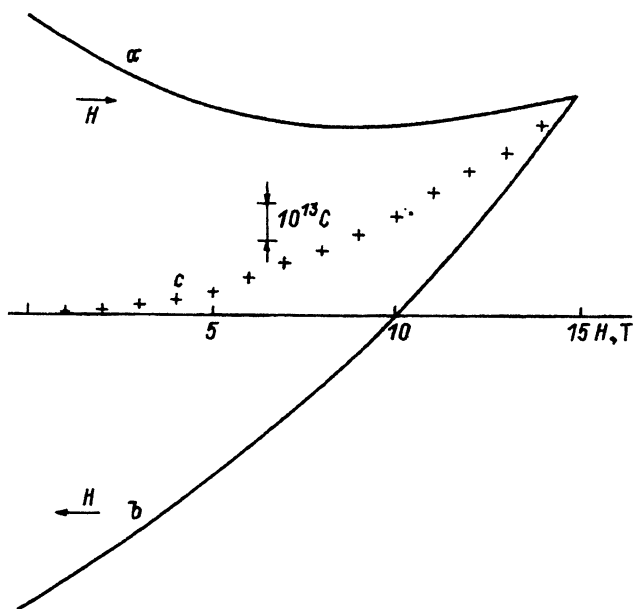


Рис. 1. Зависимость величины заряда образца LiIO_3 ($S = 45 \text{ mm}^2$) от магнитного поля в условиях дрейфа нуля.

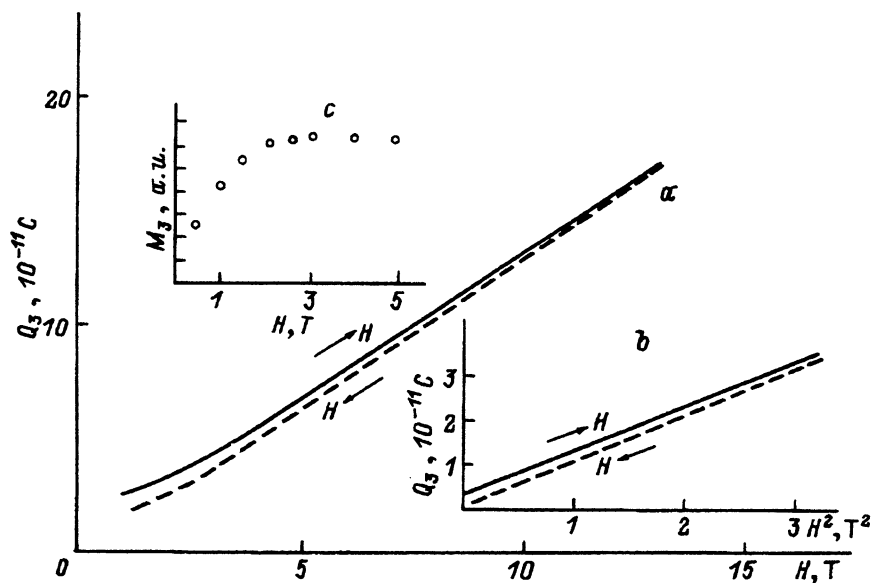


Рис. 2. Изменение заряда образца $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($S = 43 \text{ mm}^2$) в поле до 15 (а) и до 2.5 Т (б) и его кривая намагничивания (с) в зависимости от магнитного поля.

Соединение	Эффект, $T = 4.2 \text{ K}$	Значение коэффициента, CGS
$\text{NiV}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	МЭ [5]	$\xi_{32}^* = 1.0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$	ИМЭ	$\xi_{33}^* \approx 1.4 \cdot 10^{-5}$
	ПМЭ	$\xi_{333} \approx 3.5 \cdot 10^{-6}$
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ПМЭ	$\xi_{321} \approx 2.2 \cdot 10^{-9}$ [2]
LiIO_3	ДМЭ	$\xi_{333} \approx 2.1 \cdot 10^{-12}$
KTiPO_5	ДМЭ	$\xi_{333} \approx 2.3 \cdot 10^{-12}$

Примечание. МЭ — магнитоэлектрический эффект, ИМЭ — индуцированный магнитоэлектрический эффект, ПМЭ и ДМЭ — пара- и диамагнитоэлектрические эффекты.

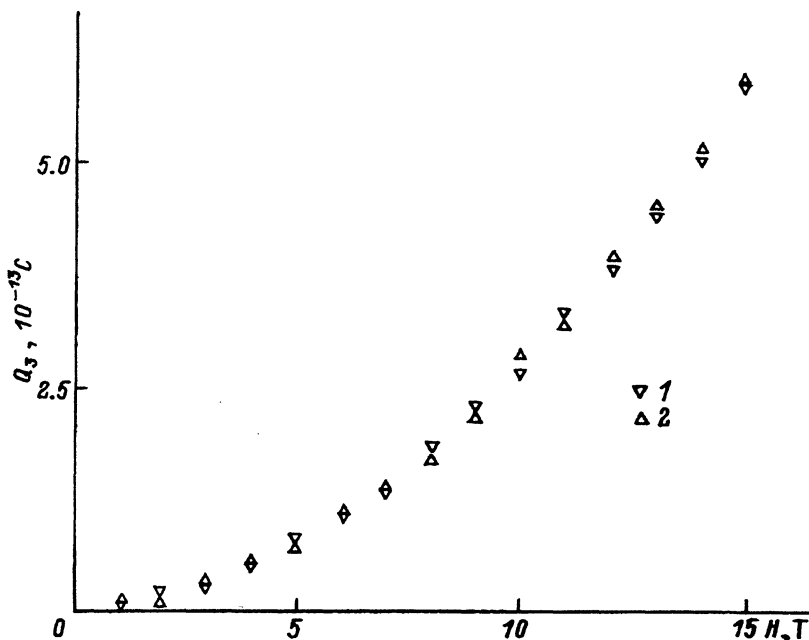


Рис. 3. Изменение заряда образца LiIO_3 ($S = 45 \text{ mm}^2$) в зависимости от магнитного поля.

ответствуют двум разнесенным по времени опытам. Экспериментальные данные с высокой степенью надежности описываются квадратичной зависимостью. Расчетное значение коэффициента ξ_{333} для LiIO_3 представлено в таблице. Исследование эффекта в диамагнетике-сегнетоэлектрике KTiPO_5 приводит к аналогичным результатам (см. таблицу).

Представленные в таблице оценки характеризуют эффективность магнитоэлектрических взаимодействий в магнитоэлектрике $\text{NiV}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ (МЭ), парамагнетике $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ИМЭ и ПМЭ) и диамагнетиках LiIO_3 и KTiPO_5 (ДМЭ). Универсальность магнитоэлектрических взаи-

модействий представляет безусловный интерес и может быть изучена на примере широкого класса ацентрических кристаллов.

Автор признателен В.И.Нижанковскому за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Bloembergen N. Pros. Int. Conf. on High Magnetic Fields / Ed. B. Lax. N.Y. (1962). P. 454.
- [2] Hoy S., Bloembergen N. Phys. Rev. **133**, 4A, A1218 (1965).
- [3] Shaldin Y., Sementschinsky S., Soboleva L. Phys. Lett. **A48**, 45 (1974).
- [4] Parmenter R. Phys. Rev. **100**, 573 (1955).
- [5] Rivera J., Schmid H., Moret J., Bill H. Int. J. Magnetism **6**, 211 (1974).

© Физика твердого тела, том 37, № 5, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 5, 1995

КЛАСТЕРЫ СЕЛЕНА В МИКРОПОЛОСТЯХ КРИСТАЛЛА ШАБАЗИТА

Ю.А.Барнаков, В.В.Поборчий, А.В.Шукарев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступило в Редакцию 18 ноября 1994 г.)

Создание новых материалов на основе ансамблей кластеров или малых частиц является одним из наиболее бурно развивающихся направлений современной физики твердого тела. Возможность кластерного дизайна в полостях цеолитов была наглядно продемонстрирована в серии недавних работ [1-4], посвященных изучению кластеров, образующихся при адсорбции селена в полости различных цеолитов. Настоящая работа продолжает эту серию и посвящена изучению структуры кластеров селена, образующихся в полостях шабазита.

В работе использовались кристаллы природного шабазита Забайкальского месторождения размером до 4 mm. Рентгеноструктурный анализ монокристалла шабазита этого же месторождения проводился в [5]. Был определен идеализированный состав элементарной ячейки: $\text{Ca}_{1.85}[\text{Al}_{3.7}\text{Si}_{8.3}\text{O}_{24}]12\text{H}_2\text{O}$.

Согласно рентгеноструктурным данным [5,6], алюмосиликатный каркас шабазита состоит из двойных шестичленных колец, упакованных слоями. Двойные шестичленные кольца лежат в вершинах ромбоэдрической ячейки и соединяются наклонными четырехчленными кольцами. В каркасе образуются большие эллипсоидальные полости $0.67 \times 0.67 \times 1.0 \text{ nm}^3$ (рис. 1).

Селен адсорбировался в предварительно обезвоженные кристаллы шабазита при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$. Исходные прозрачные кристаллы шабазита после адсорбции селена стали красными. Количественное содержание селена в получившихся образцах Ch-Se определялось с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Определенный нами состав механически измельченного образца соответствует элементарной ячейке $\text{Ca}_{1.6}\text{Na}_{0.4}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{8.5}\text{O}_{21.6}\text{Se}_{2.2}$. Практически весь адсорбированный селен (более 80%) оказался нейтральным,