

05,04

## Взаимосвязь анизотропии магнитных свойств и магнитодиэлектрического эффекта в монокристалле $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$

© Д.А. Балаев<sup>1,2</sup>, К.А. Саблина<sup>1</sup>, А.Л. Фрейдман<sup>1</sup>, А.А. Красиков<sup>2</sup>, А.Ф. Бовина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 2015 г.)

В монокристалле  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , имеющем слоистую структуру, исследовано влияние внешнего магнитного поля на диэлектрическую проницаемость в направлении перпендикулярно слоям ( $bc$ -плоскостям). Обнаружено, что заметный магнитодиэлектрический эффект в области температур ниже температуры Нееля ( $\approx 10$  К) присутствует только при одной ориентации магнитного поля  $\mathbf{H}$  и кристаллографического направления, а именно, при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ . Такая „избирательность“ магнитодиэлектрического эффекта коррелирует с анизотропным поведением магнитных свойств кристалла.

### 1. Введение

Интерес к магнитным диэлектрикам, проявляющим взаимосвязь магнитной и зарядовой подсистем, начавшийся в начале XXI века [1], не ослабевает, и в настоящее время только усиливается, см. например [2–10]. Это вызвано возможными практическими применениями ряда наблюдаемых эффектов, таких как: магнитоэлектрический  $\text{ME}_H$  (зависимость электрической поляризации  $\epsilon$  от внешнего магнитного поля) [2–5], обратный ему  $\text{ME}_E$  (влияние электрического поля на намагниченность) [6,7] эффекты, магнитодиэлектрический (зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от внешнего магнитного поля) [8–10] эффект. Фундаментальный интерес определяется многообразием возможных механизмов взаимосвязи магнитной и зарядовой подсистем.

В связи с этим актуальным является поиск и исследование новых материалов, проявляющих такую взаимосвязь. В данной работе приводятся результаты исследования магнитодиэлектрического (МД) эффекта в монокристалле  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ . Указанное соединение в виде монокристаллов было впервые получено в работе [11]. Исследования физических свойств этого кристалла показали [11–14], что он проявляет антиферромагнитное (АФ) упорядочение, и в низкотемпературной области, возможно, присутствует вклад синглетного состояния [11,12]. Кристалл имеет слоистую структуру, и весьма интересным является наличие анизотропии магнитных свойств в плоскости  $bc$ , в которой находятся магнитные моменты атомов меди. В данной работе была обнаружена корреляция анизотропии магнитных свойств с анизотропным поведением МД-эффекта.

### 2. Эксперимент

Монокристаллы  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве;

условия синтеза и характеристика описаны в работе [11]. Согласно рентгеновскому анализу  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  относится к триклинной сингонии; пространственная группа  $P1$ , параметры элементарной ячейки  $a = 3.344 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.757 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.587 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88.91^\circ$ ,  $\beta = 70.05^\circ$ ,  $\gamma = 69.93^\circ$ . Кристалл имеет слоистую структуру, в которой слои соответствуют  $bc$ -плоскостям, расстояние между которыми составляет  $2.90 \text{ \AA}$ , а среднее расстояние  $\text{Cu}-\text{O}$  в плоскости  $bc$  равно  $1.95 \text{ \AA}$  [11], см. рис. 1. Исследованный в данной работе кристалл имел форму наклонной призмы с пятиугольниками в основаниях и размерами сторон основания  $\sim 1-3 \text{ мм}$ . Анализ рент-

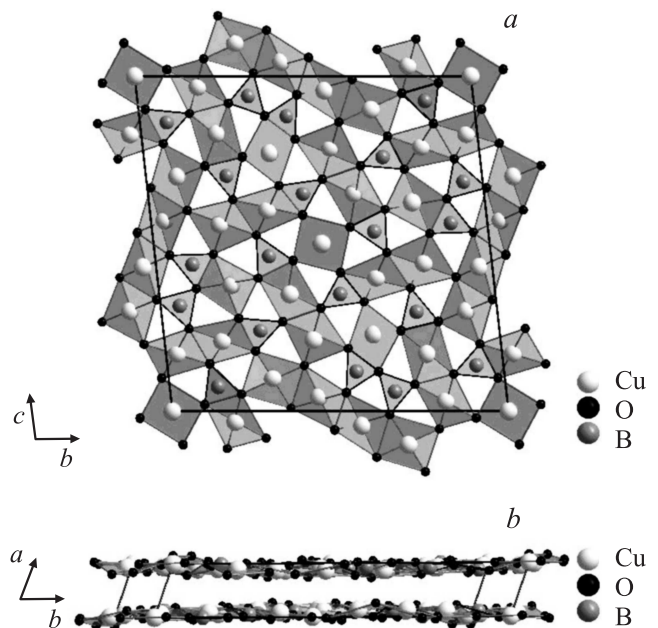


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ .  $a, b$  — проекции структуры на плоскости  $bc$  и  $ab$  соответственно.

геновских дифракционных отражений от оснований и боковых поверхностей кристалла подтвердил соответствие оснований  $bc$ -плоскостям, а также позволил определить кристаллографическое направление, соответствующее относительно одной из сторон основания.

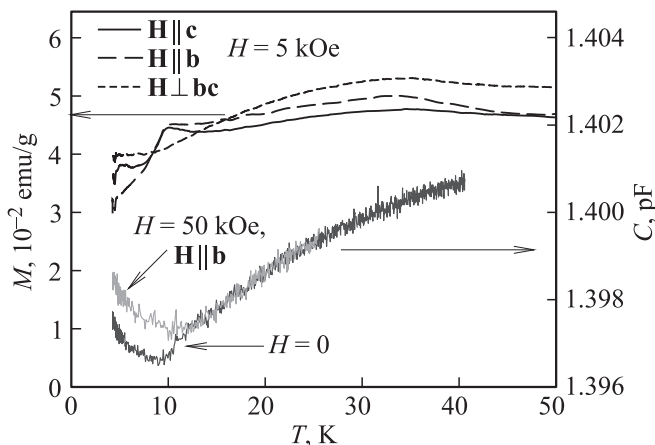
Для измерений диэлектрической проницаемости на основании кристалла были нанесены проводящие обкладки, расстояние между основаниями  $\sim 0.6$  мм. Измерения емкости такого конденсатора проводились на частоте 10 kHz с напряжением 1 V. Данные по температурной зависимости  $\varepsilon(T)$  приведены в единицах емкости конденсатора (ввиду близких значений толщины и линейных размеров обкладок).

Магнитное поле  $\mathbf{H}$  (использовался сверхпроводящий соленоид) прикладывалось перпендикулярно плоскости  $bc$  ( $\mathbf{H} \perp bc$ ), и в плоскости  $bc$ . В последнем случае измерения проведены при различных ориентациях  $\mathbf{H}$  и одной из сторон основания, которая оказалась близка к кристаллографическому направлению  $b$ . Данные по зависимости  $\varepsilon(H)$  приведены в относительных единицах  $\Delta\varepsilon_H(H) = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(H=0)}{\varepsilon(H=0)} \cdot 100\%$ .

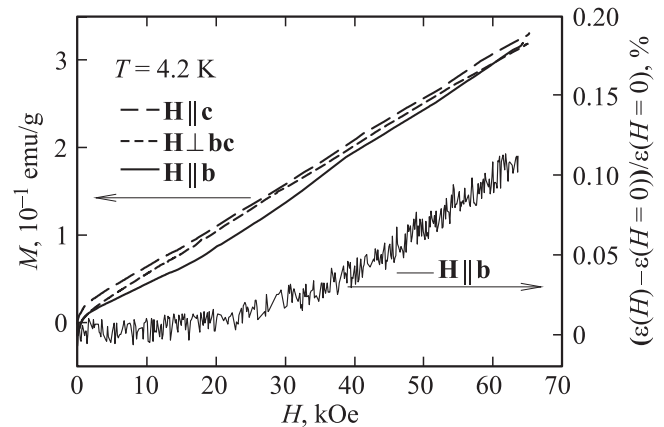
Магнитные измерения были проведены на вибрационном магнетометре [15]. Использовались те же ориентации образца относительно внешнего поля, что и для магнитодиэлектрических измерений.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены температурные зависимости магнитного момента  $M(T)$  (ось  $M$  — левая шкала) образца в поле  $H = 5$  kOe и при различных ориентациях  $\mathbf{H}$ . Широкий максимум в окрестности  $\sim 35$  K, наблюдавшийся и ранее [11–14], характерен для двумерных спиновых систем [11]. Достаточно резкое уменьшение



**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитного момента  $M(T)$  (ось  $M$  — левая шкала) в поле  $H = 5$  kOe в различных ориентациях магнитного поля  $\mathbf{H}$  и кристаллографических осей  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  и диэлектрической проницаемости (в единицах емкости, ось  $C$  — правая шкала) в нулевом поле и  $H = 50$  kOe,  $\mathbf{H} \parallel b$ .



**Рис. 3.** Полевые зависимости при  $T = 4.2$  K магнитного момента  $M(H)$  (ось  $M$  — левая шкала) в различных ориентациях магнитного поля  $\mathbf{H}$  и кристаллографических осей  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  и относительной диэлектрической проницаемости  $\Delta\varepsilon_H(H)$  (ось  $\Delta\varepsilon_H(H)$  — правая шкала).

магнитного момента для ориентаций  $\mathbf{H} \parallel bc$  при температурах ниже 10 K связано с установлением АФ-порядка. Отсутствие такого „скачка“ для направления  $\mathbf{H} \perp bc$  свидетельствует о том, что магнитные моменты атомов меди лежат в  $bc$ -плоскости.

В окрестности температуры Нееля ( $\approx 10$  K) в нулевом внешнем поле наблюдается аномалия и на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, см. рис. 2. Измерения МД-эффекта проводились при различных значениях угла между внешним полем и осью  $b$  кристалла с шагом  $\pi/8$ , а также в направлении  $\mathbf{H} \perp bc$  (в последнем случае внешнее поле перпендикулярно плоскости обкладок „конденсатора“). Как оказалось, заметный МД-эффект наблюдается только в направлении  $\mathbf{H} \parallel b$ . Рис. 2 также иллюстрирует температурное поведение диэлектрической проницаемости (емкости) в магнитном поле  $H = 50$  kOe, приложенном параллельно кристаллографической оси  $b$ . Видно, что этот эффект имеет место в области температур до температуры Нееля.

Зависимость  $\Delta\varepsilon_H(H)$  при температуре  $T = 4.2$  K в направлении  $\mathbf{H} \parallel b$  приведена на рис. 3. Величина  $\Delta\varepsilon_H$  при  $H = 60$  kOe составляет около 0.1%, и, хотя это значение мало, представляет интерес связать обнаруженную „избирательность“ МД-эффекта с анизотропией магнитных свойств.

На рис. 3 приведены также полевые зависимости магнитного момента  $M(H)$  при различных направлениях внешнего поля относительно кристаллографических направлений исследованного кристалла  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ . Для ориентации  $\mathbf{H} \perp bc$  зависимость  $M(H)$  линейна, поскольку магнитные моменты атомов меди лежат в  $bc$ -плоскости. Однако для  $bc$ -плоскости кристалла наблюдается анизотропия магнитной восприимчивости [11–13]. В работе [13] показано, что спин-флоп-переходы в  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  наблюдаются при  $\mathbf{H} \parallel bc$  плоскости

в полях около 100 кОе. Причем есть направление, в котором зависимость  $M(H)$  линейна до поля спин-флор-перехода, и есть направление, в котором в широком диапазоне полей зависимость  $M(H)$  имеет положительную кривизну („излом“) [11], и затем, в окрестности  $H \sim 100$  кОе, наблюдается спин-флор-переход [13]. Наши данные (рис. 3) хорошо согласуются с описанным поведением. Зависимость  $M(H)$  для направления  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  линейна в полях до 65 кОе, в то время как для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  характерной особенностью зависимости  $M(H)$  является ее положительная кривизна. И именно для направления  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  наблюдается МД-эффект. По мнению авторов [13] участок зависимости  $M(H)$  с положительной кривизной отражает „последовательные спин-флор-переходы“ между различными магнитными структурами. Поэтому вполне возможно, что такие переходы проявляются в наблюдаемом нами МД-эффекте.

Микроскопический механизм обнаруженного МД-эффекта требует отдельного рассмотрения. Отметим, что зависимость  $\Delta\epsilon_H(H)$  (рис. 3) близка квадратичной функции  $\Delta\epsilon_H(H) \sim H^2$ . Известно, что квадратичная зависимость изменения линейных размеров образца  $\Delta L$  от магнитного поля характерна для магнитоэлектрических эффектов. Однако мало вероятно, что наблюдаемое изменение емкости вызвано уменьшением размера образца, и, следовательно, расстояния между обкладками  $L^1$ , поскольку полученная величина  $\Delta L/L \sim 10^{-3}$  достаточно велика для магнитоэлектрических эффектов и сложно объяснить столь сильную анизотропию магнитоэлектричества (только вдоль  $b$ -оси). Тем не менее квадратичный вид зависимости может указывать на опосредованную связь МД-эффекта с магнитоэлектричеством.

Совокупность экспериментальных данных, полученных в данной работе, однозначно указывает на то, что заметный МД-эффект наблюдается для случая взаимного направления  $\mathbf{H}$  и кристаллографической ориентации образца, в котором внешнее поле индуцирует магнитные переходы типа спин-флор. И здесь можно с уверенностью говорить о взаимосвязи таких магнитных переходов и МД-эффекта.

#### 4. Заключение

Таким образом, в данной работе впервые исследован МД-эффект в монокристалле  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , проявляющем АФ-упорядочение. МД-эффект присутствует в области температур ниже температуры Нееля ( $\approx 10$  К), при которой зависимость  $\epsilon(T)$  в отсутствие внешнего поля демонстрирует аномалию. При приложении электрического поля между  $bc$ -плоскостями кристалла обнаружена „избирательность“ МД-эффекта относительно направления внешнего поля и кристаллографических осей образца. В направлении  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  при  $T = 4.2$  К величина  $\Delta\epsilon_H(H)$  составляет  $\approx 0.1\%$  в магнитном поле  $H = 60$  кОе, в

<sup>1</sup> В первом приближении при  $C \sim 1/L$  и  $\Delta L/L \sim H^2$  можно показать, что  $\Delta\epsilon_H(H) \sim H^2$ .

то время как для других направлений МД-эффект, по крайней мере, на порядок меньше. Наличие МД-эффекта коррелирует с анизотропным поведением магнитных свойств: для указанного направления  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  зависимость  $M(H)$  демонстрирует характерную положительную кривизну, что может быть связано с последовательными переходами между различными магнитными структурами типа спин-флор.

Авторы признательны С.Н. Мартынову и М.С. Павловскому за плодотворные дискуссии.

#### Список литературы

- [1] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **174**, 465 (2004).
- [2] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **179**, 897 (2009).
- [3] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 593 (2012).
- [4] Н.В. Волков, И.А. Гудим, А.А. Демидов, Е.В. Еремин. Письма ЖЭТФ **101**, 5, 347 (2015).
- [5] Н.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, А.И. Бегунов, А.А. Демидов, К.Н. Болдырев. Письма ЖЭТФ **99**, 2, 72 (2014).
- [6] A.L. Freydmann, A.D. Balaev, A.A. Dubrovskiy, E.V. Eremin, V.L. Temerov, I.A. Gudim. J. Appl. Phys. **115**, 174 103 (2014).
- [7] А.Л. Фрейдман, А.Д. Балаев, А.А. Дубровский, Е.В. Еремин, К.А. Шайхутдинов, В.Л. Темеров, И.А. Гудим. ФТТ **57**, 1334 (2015).
- [8] А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, А.С. Наризная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. Письма ЖЭТФ **93**, 5, 305 (2011).
- [9] А.А. Амиров, А.Б. Батдалов, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина. ФТТ **51**, 1123 (2009).
- [10] A. Pankrats, K. Sablina, D. Velikanov, A. Vorotynev, O. Bayukov, A. Eremin, M. Molokoev, S. Popkov, A. Krasikov. JMMM **353**, 23 (2014).
- [11] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротынов, О.А. Баюков, А.Ф. Бовина, Г.В. Бондаренко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шимчак. ФТТ **41**, 677 (1999).
- [12] Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков, М.А. Попов, J. Schefer, C. Neidermayer, P. Aleshkevich, R. Szymczak. ФТТ **49**, 1255, (2007).
- [13] K. Kudo, T. Noji, Y. Koike, T. Sakon, M. Motokawa, T. Nishizaki, N. Kobayashi. J. Phys. Soc. Jpn, **72**, 3, 569, (2003).
- [14] H. Sakurai, N. Tsuboi, M. Kato, K. Yoshimura, K. Kosuge, A. Mitsuda, H. Mitamura, T. Goto. Phys. Rev. B **66**, 024 428 (2002).
- [15] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. ПТЭ **3**, 167 (1985).