

# Анизотропия магнитоэлектрического эффекта в молибдате тербия

© Б.К. Пономарёв, А.И. Попов\*, Э. Штип\*\*, Г. Вигельманн\*\*, А.Г.М. Янсен\*\*, П. Видер\*\*, Б.С. Редькин

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\* Московский государственный институт электронной техники (Технический университет),  
103498 Москва, Россия

\*\* Grenoble High Magnetic Field Laboratory,  
B.P. 166, F-38042 Grenoble, Cedex 9 France

E-mail: ponom@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 6 сентября 2004 г.)

Экспериментально исследована анизотропия нелинейного магнитоэлектрического эффекта в монокристаллическом монокристаллическом образце метастабильной сегнетоэлектрической парамагнитной  $\beta'$ -фазы молибдата тербия  $Tb_2(MoO_4)_3$  в постоянном магнитном поле до 6 Т при температурах 4.2 и 1.8 К. Показано, что существующие модели магнитоэлектрического эффекта не дают удовлетворительного описания экспериментальных зависимостей магнитоиндуцированной электрической поляризации от направления магнитного поля. Предложена модель магнитоэлектрического эффекта, качественно описывающая полученные экспериментальные угловые зависимости магнитоиндуцированной электрической поляризации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-02-16679 и 03-02-17166).

## 1. Введение

Метастабильная орторомбическая сегнетоэлектрическая сегнетоэластическая парамагнитная фаза молибдата тербия  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  (ТМО) существует при температурах ниже 160°С [1]. Первые измерения нелинейного магнитоэлектрического эффекта (МЭЭ) в парамагнитном ТМО выполнены в работе [2]. В [3] было показано, что существование МЭЭ в ТМО можно качественно объяснить при помощи магнитострикционной модели, предложенной там же. В [4] впервые наблюдался МЭЭ в молибдате гадолиния  $Gd_2(MoO_4)_3$  (ГМО). Было показано, что МЭЭ в ГМО примерно на два порядка меньше, чем в ТМО.

В [5] была измерена анизотропия МЭЭ в ГМО при температурах 4.2 и 0.4 К. Было показано, что угловые зависимости МЭЭ в ГМО хорошо описываются моделью парамагнитоэлектрического эффекта, предложенной в работе [6]. Было показано также, что полевые зависимости МЭЭ в ГМО при значениях намагниченности, не слишком близких к намагниченности насыщения, хорошо описываются моделью одноионной магнитострикции, предложенной в [7].

В настоящей работе исследованы зависимости МЭЭ в ТМО от направления магнитного поля в базисной плоскости кристалла при напряженностях магнитного поля до 6 Т при температурах 4.2 и 1.8 К. Показано, что в отличие от ГМО в рассматриваемом объекте поведение МЭЭ не укладывается в рамки существующих теорий. Предложена теория, качественно объясняющая специфику МЭЭ в ТМО.

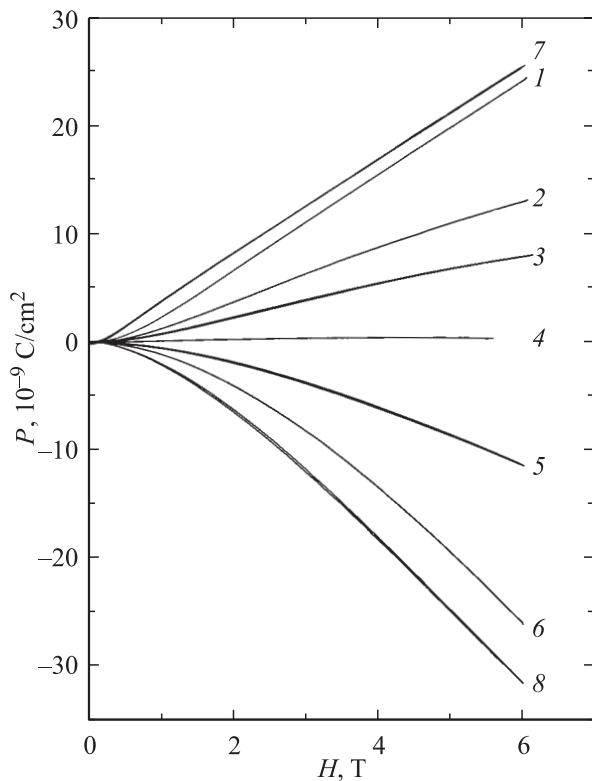
## 2. Образцы и эксперимент

Монокристалл ТМО был выращен методом Чохральского [8]. Образец имел форму прямоугольного паралле-

лелепипеда размером  $7 \times 7 \times 1$  мм. Большая грань была параллельна плоскости (001). Перед измерениями образец был монодоменизирован. Способы монодоменизации и измерения МЭЭ в постоянном магнитном поле при указанных температурах описаны в [9–12]. Погрешность измерений составляла 5%. Случайный разброс точек на одной изотерме не превышал 2%. Магнитоиндуцированная электрическая поляризация (МЭП)  $P(H)$  измерялась вдоль оси [001]. Магнитное поле было приложено в плоскости (001). Угол  $\varphi$  между осью [010] и полем изменялся от 0° до 90°.

## 3. Результаты

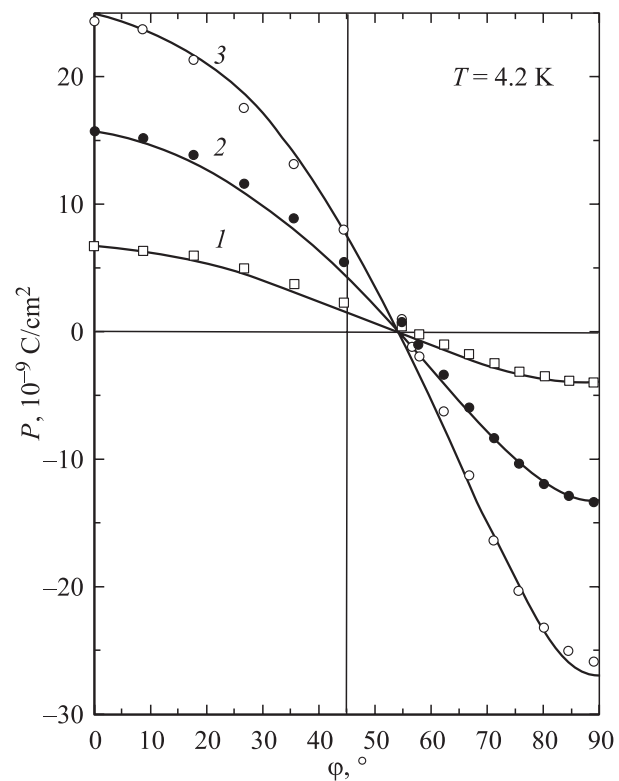
На рис. 1 изображены некоторые из измеренных нами изотерм  $P(H)$  в ТМО при температурах  $T = 4.2$  К (кривые 1–6) и  $T = 1.8$  К (кривые 7–8) при различных значениях угла  $\varphi$  между осью [010] и магнитным полем при напряженностях поля до 6 Т. Зависимости  $P(H)$  нелинейны. Магнитное поле, направленное вдоль оси [010], индуцирует положительные изменения электрической поляризации вдоль оси [001] — имеет место положительный парапроцесс в сегнетоэлектрической подсистеме. Поле, направленное вдоль оси [100], индуцирует отрицательные изменения электрической поляризации вдоль оси [001] — отрицательный парапроцесс. Знаки  $P(H)$  определены путем сравнения их со знаком скачка электрической поляризации, наблюдаемого при переключении спонтанной поляризации в критическом магнитном поле, направленном вдоль оси [100] [13]. Видно, что формы зависимостей  $P(H)$  существенно различны для направлений магнитного поля вдоль осей [010] (кривые 1 и 7) и [100] (кривые 6 и 8). В поле, параллельном оси [010], зависимости  $P(H)$



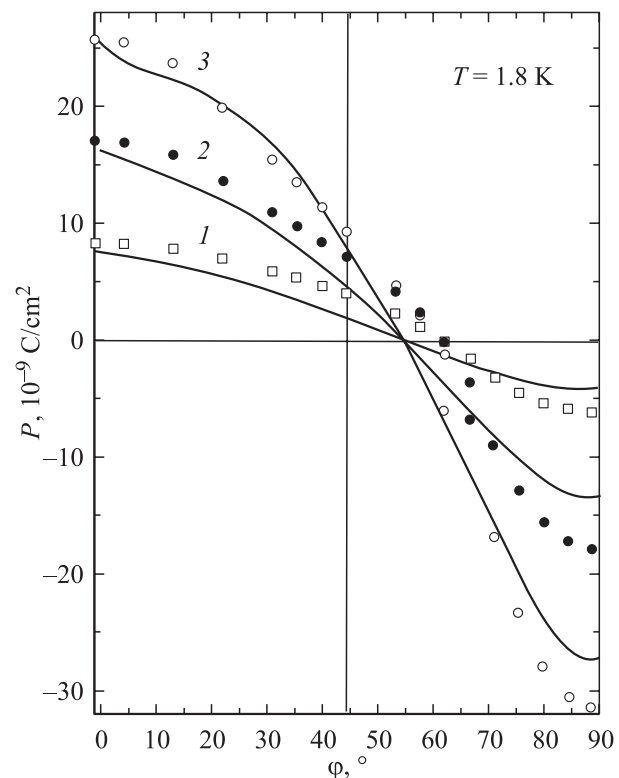
**Рис. 1.** Электрическая поляризация в ТМО вдоль оси [001], индуцированная магнитным полем, приложенным в плоскости (001) при различных значениях угла  $\varphi$  между полем и осью [010]. Кривые 1–6:  $T = 4.2$  К. 1 —  $\varphi = 0^\circ$ ; 2 —  $35.5^\circ$ ; 3 —  $45^\circ$ ; 4 —  $55.3^\circ$ ; 5 —  $66.6^\circ$ ; 6 —  $90^\circ$ . Кривые 7, 8:  $T = 1.8$  К. 7 —  $\varphi = 0^\circ$ ; 8 —  $90^\circ$ .

при  $H > 1$  Т близки к линейным. В поле, параллельном оси [100], зависимости  $P(H)$  заметно нелинейны вплоть до  $H = 6$  Т. Важной особенностью магнитоэлектрического эффекта в ТМО является различие абсолютных значений МЭП в полях, направленных вдоль главных кристаллографических осей [010] и [100]. При  $T = 4.2$  К поле  $H = 6$  Т, направленное вдоль оси [010] ( $\varphi = 0^\circ$ ), индуцирует изменение электрической поляризации  $P(\varphi = 0) = 24.3 \cdot 10^{-9}$  С/см<sup>2</sup>. В поле  $H = 6$  Т, направленном вдоль оси [100] ( $\varphi = 90^\circ$ ), соответствующая величина равна  $P(\varphi = 90^\circ) = -26 \cdot 10^{-9}$  С/см<sup>2</sup>. Различие абсолютных значений  $P(\varphi = 0)$  и  $P(\varphi = 90^\circ)$  превышает погрешность измерений. Указанное различие еще больше при  $T = 1.8$  К:  $P(\varphi = 0) = 25.7 \cdot 10^{-9}$  С/см<sup>2</sup> (кривая 7) и  $P(\varphi = 90^\circ) = -31.3 \cdot 10^{-9}$  С/см<sup>2</sup> (кривая 8). В поле, параллельном биссектрисе угла между осями [010] и [100] (кривая 3 на рис. 1,  $\varphi \approx 45^\circ$ ), МЭП отлична от нуля во всем интервале значений поля. МЭП составляет заметную долю от спонтанной электрической поляризации ( $P_S(T = 20^\circ\text{C}) = 180 \cdot 10^{-9}$  С/см<sup>2</sup> [1]).

На рис. 2 изображены зависимости  $P(\varphi)$  при  $T = 4.2$  К и различных значениях магнитного поля. Точками изображены экспериментальные зависимости  $P(\varphi)$ . Они не симметричны относительно значения  $\varphi = 45^\circ$ . Абсолютные значения  $P(\varphi = 0)$  и  $P(\varphi = 90^\circ)$  различны



**Рис. 2.** Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) зависимости МЭП в ТМО от направления магнитного поля в плоскости (001) при  $T = 4.2$  К и различных значениях магнитного поля. Угол  $\varphi$  отсчитывается от оси [010]. 1 —  $H = 2$  Т; 2 —  $H = 4$  Т; 3 —  $H = 6$  Т.



**Рис. 3.** То же, что на рис. 2, при  $T = 1.8$  К.

во всем интервале значений магнитного поля. Значение  $P(\varphi = 45^\circ)$  отлично от нуля. Изменение знака  $P(\varphi)$  происходит при  $\varphi \approx 56^\circ$ . Сплошные кривые рассчитаны при помощи предлагаемой нами модели. Они обсуждаются далее.

На рис. 3 изображены зависимости  $P(\varphi)$  при  $T = 1.8$  К и различных значениях магнитного поля. Точками изображены экспериментальные зависимости  $P(\varphi)$ . Качественно они подобны зависимостям  $P(\varphi)$  на рис. 2. Их асимметрия относительно осей  $\varphi = 45^\circ$  и  $P = 0$  выражена сильнее, чем на рис. 2. Изменение знака  $P(\varphi)$  происходит при  $\varphi \approx 60^\circ$ . Сплошные кривые рассчитаны при помощи предлагаемой нами модели. Таким образом, в ТМО при  $T = 4.2$  и  $1.8$  К экспериментальные зависимости  $P(\varphi)$  в полях до 6 Т не являются гармоническими функциями.

#### 4. Обсуждение

Теория МЭЭ в парамагнетиках [6] дает для  $P(\varphi)$  угловую зависимость, которая при соответствующем выборе начала отсчета угла  $\varphi$  имеет вид

$$P(\varphi) = P(0) \cos 2\varphi. \quad (1)$$

Полученные экспериментальные результаты не согласуются с предсказаниями теории [6].

1) Согласно этой теории, абсолютные значения  $p_{\text{red}}(\varphi) = P(\varphi)/P(0)$  должны быть одинаковы для значений  $\varphi = 0$  и  $\pi/2$  и не должны зависеть от поля. Это предсказание теории в случае ТМО не выполняется.

2) Согласно формуле (1), изменение знака эффекта должно происходить при  $\varphi = 45^\circ$ . В ТМО угол изменения знака отличается от  $45^\circ$  и зависит от температуры (ср. рис. 2 и 3).

3) Вид экспериментальной зависимости  $p_{\text{red}}(\varphi)$  в ТМО заметно отличается от синусоиды. Очевидно, что для описания МЭЭ в ТМО требуется новый подход. Этот подход развит в работах [14,15].

Возникновение индуцированной магнитным полем электрической поляризации в кристаллах является подобно магнитострикции и магнитному линейному дву-преломлению четным магнитным эффектом. Классическая теория четных эффектов была развита в работах [16,17]. Эта теория хорошо описывает свойства слабо анизотропных соединений (в частности, с  $d$ -ионами). В случае же соединений с  $f$ -ионами ситуация является более сложной. Согласно [14,15], четные магнитные эффекты в редкоземельных соединениях определяются магнитными восприимчивостями средних значений мультипольных моментов  $f$ -оболочки редкоземельных ионов. Для их расчета необходимо знание уровня энергии и волновых функций этих ионов. Актуальными взаимодействиями, формирующими спектр редкоземельных ионов в кристаллах, являются взаимодействие с кристаллическим полем и зеемановское взаимодействие с внешним магнитным полем. Обменное взаимодействие

между ионами  $\text{Tb}^{3+}$  в ТМО весьма невелико. Температура антиферромагнитного упорядочения  $T_N = 0.45$  К [18]. Поэтому в полях  $H \geq 1$  Т и при температурах  $T \gg T_N$  его можно не принимать во внимание. В работе [19] установлено, что основное состояние ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в ТМО, по-видимому, представляет собой три близко лежащих синглета, относящихся к различным неприводимым представлениям группы симметрии окружения иона, отделенные друг от друга энергетическими расстояниями  $2.7 \text{ cm}^{-1}$ . В данной ситуации, как и в случае квазидублета, наиболее актуальными слагаемыми, описывающими зависимости четных магнитных эффектов от величины поля, его ориентации и от температуры, являются

$$P_\alpha = a_{\alpha\beta\gamma} H_\beta M_\gamma + b_{\alpha\beta\gamma} H_\beta H_\gamma. \quad (2)$$

Здесь  $\alpha, \beta, \gamma$  принимают значения  $x, y, z$ ;  $a_{\alpha\beta\gamma}$  и  $b_{\alpha\beta\gamma}$  — константы теории;  $M_\gamma$  — намагниченность редкоземельных ионов, обусловленная расщеплением в поле их основного состояния (квазитриплета);  $H_\beta$  и  $H_\gamma$  — компоненты вектора магнитного поля.

При низких температурах основной вклад вносит первое слагаемое. В том случае, когда магнитное поле ориентировано в плоскости  $xu$  выражение (2) имеет вид

$$P_z(T, H, \varphi) = AH_x M_x(T) + BH_y M_y(T) + CH_x M_y(T) + DH_y M_x(T) + EH_x^2 + FH_x H_y + GH_y^2. \quad (3)$$

Здесь  $T$  — температура.  $A, B, C, D, E, F$  и  $G$  — константы теории, не зависящие от температуры.

$$H_x = H_{[010]} \quad (4)$$

— компонента магнитного поля вдоль оси [010].

$$M_x = M_{[010]} - \chi_{VV[010]} H_{[010]}. \quad (5)$$

$M_{[010]}$  — экспериментальное значение намагниченности вдоль оси [010].

$$H_y = H_{[100]} \quad (6)$$

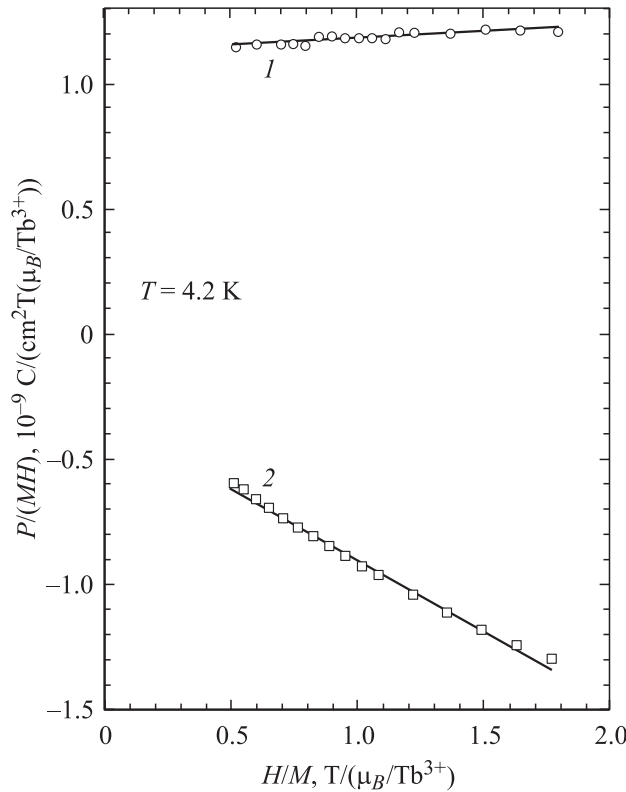
— компонента магнитного поля вдоль оси [100].

$$M_y = M_{[100]} - \chi_{VV[100]} H_{[100]}. \quad (7)$$

$M_{[100]}$  — экспериментальное значение намагниченности вдоль оси [100].  $\chi_{VV[010]}$  и  $\chi_{VV[100]}$  — восприимчивости Ван Флека вдоль осей [010] и [100] соответственно.  $M_x$  и  $M_y$  — значения компонент намагниченности квазитриплета иона  $\text{Tb}^{3+}$  в базисной плоскости. Значения констант  $A, B, E$  и  $G$  определяются из экспериментальных изотерм  $P_z(H_i)$  и намагниченности  $M_i(H_i)$ , измеренных в полях, параллельных осям [010] ( $i = x$ ) и [100] ( $i = y$ ).

По экспериментальным данным  $P_z(H_i)$  и  $M_i(H_i)$  можно построить зависимости

$$\frac{P_z(H_i)}{M_i(H_i)} = f\left(\frac{H_i}{M_i}\right). \quad (8)$$



**Рис. 4.** Определение констант  $A$ ,  $B$ ,  $E$  и  $G$  уравнения (3) по экспериментальным данным при помощи формул (8), (9) и (10).

Из уравнения (3) следует, что функция, стоящая в правой части (8), представляет собой линейную зависимость вида

$$f\left(\frac{H_x}{M_x}\right) = A + E \frac{H_x}{M_x} \quad (9)$$

для поля, параллельного оси  $[010]$ , и

$$f\left(\frac{H_y}{M_y}\right) = B + G \frac{H_y}{M_y} \quad (10)$$

для поля, параллельного оси  $[100]$ . Линейная аппроксимация экспериментальной зависимости (8) для оси  $[010]$  дает значения констант  $A$  и  $E$ . Аналогично этому из измерений вдоль оси  $[100]$  определяются константы  $B$  и  $G$ .

На рис. 4 изображены экспериментальные зависимости (8) в ТМО при  $T = 4.2$  К для осей  $[010]$  (прямая 1) и  $[100]$  (прямая 2). Эти зависимости построены по результатам измерений МЭП (кривые 1 и 2 на рис. 1) и по результатам измерений намагниченности из работы [19]. Видно, что в соответствии с уравнениями (8), (9) и (10) зависимости на рис. 4 действительно линейны с удовлетворительной точностью. Начальные ординаты прямых 1 и 2 суть константы  $A = 1.13$  и  $B = -0.33$ , наклоны этих прямых суть константы  $E = 0.06$  и  $G = -0.57$ . Значения констант даны в единицах, соответствующих указанным на осях рис. 4.

Для определения констант  $C$ ,  $D$  и  $F$  используются соотношения

$$\left(\frac{\partial P_z}{\partial \varphi}\right)_{\varphi=0} = 0, \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial P_z}{\partial \varphi}\right)_{\varphi=\frac{\pi}{2}} = 0. \quad (12)$$

Дифференцирование уравнения (3) по  $\varphi$ , подстановка уже найденных значений  $A$ ,  $B$ ,  $E$  и  $G$  и подстановка значений  $\varphi = 0$  и  $\pi/2$  дают два уравнения относительно неизвестных  $C$ ,  $D$  и  $F$ . Третье уравнение получается подстановкой в уравнение (3) значения  $\varphi = 45^\circ$  и соответствующего экспериментального значения  $P_z(\varphi = 45^\circ)$ . Решение полученной системы трех уравнений с неизвестными  $C$ ,  $D$  и  $F$  дает  $C = -0.29$ ,  $D = -0.25$  и  $F = 0.71$ . На рис. 2 сплошными кривыми изображены теоретические зависимости  $P(\varphi)$  в ТМО, рассчитанные по формуле (3) с найденными выше константами. Видно, что расчетные зависимости  $P(\varphi)$  воспроизводят все специфические черты экспериментальных зависимостей и количественно хорошо согласуются с последними. Аналогичные расчетные кривые  $P(\varphi)$  приведены на рис. 3 для  $T = 1.8$  К. В расчете использованы те же самые значения констант  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$  и  $G$ , что и при  $T = 4.2$  К. Мы не располагаем экспериментальными зависимостями намагниченности от поля при  $T = 1.8$  К. Зависимости  $M_x(H_x)$  и  $M_y(H_y)$  для  $T = 1.8$  К были рассчитаны по формулам теории синглетного магнетизма с параметрами, найденными в работе [19]. Видно, что расчетные кривые  $P(\varphi)$  при  $T = 1.8$  К качественно согласуются с экспериментальными. Таким образом, теория синглетного магнетизма удовлетворительно описывает анизотропию МЭЭ в ТМО при  $T = 4.2$  и  $1.8$  К.

## 5. Заключение

Измерениями угловых зависимостей МЭЭ в ТМО при низких температурах установлено существование анизотропии эффекта, отличной от наблюдаемой в слабо анизотропных магнетиках (ГМО), в которых поведение электрической поляризации от ориентации поля в кристалле достаточно хорошо описывается простой гармонической функцией угла, задающего направление поля. Анизотропия МЭЭ в ТМО имеет существенно иные угловые зависимости. Проведен теоретический анализ поведения МЭЭ в ТМО. В основе его лежит связь электрической поляризации кристалла ТМО с индуцированными магнитным полем вариациями квадрупольных электрических моментов ионов тербия. Необходимым условием существования обнаруженных особенностей поведения МЭЭ является наличие ионов с отличным от нуля орбитальным моментом, у которых основное состояние в кристалле представляет собой дублет, квазидублет или квазитриплет, достаточно четко отделенный от вышележащих уровней. Показано, что теоретические зависимости МЭЭ от величины поля и от его ориентации достаточно хорошо описывают экспериментальные результаты.

## Список литературы

- [1] L.H. Brixner, J.R. Barkley. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland Publishing Company (1979). P. 610.
- [2] С.А. Иванов, В.Н. Курлов, Б.К. Пономарёв, Б.С. Редькин. Письма в ЖЭТФ **52**, 7, 1003 (1990).
- [3] B.K. Ponomarev, S.A. Ivanov, B.S. Red'kin, V.N. Kurlov. Physica B **177**, 327 (1992).
- [4] B.K. Ponomarev, B.S. Red'kin, H. Wiegmann, A.G.M. Jansen, P. Wyder, J. van Tol. Ferroelectrics Lett. **18**, 3/4, 394 (1994).
- [5] Б.К. Пономарёв, Э. Штип, Г. Вигельманн, А.Г.М. Янсен, П. Видер, Б.С. Редькин. ФТТ **42**, 4, 716 (2000).
- [6] S.L. Hou, N. Bloembergen. Phys. Rev. **138**, 4A, A1218 (1965).
- [7] H.V. Callen, E. Callen. J. Phys. Chem. Solids **27**, 8, 1271 (1966).
- [8] B.S. Red'kin, V.N. Kurlov, I.S. Pet'kov, S.N. Rossolenko. J. of Crystal Growth **104**, 1, 77 (1990).
- [9] Б.К. Пономарёв, С.А. Иванов, Б.С. Редькин, В.Н. Курлов. Письма в ЖЭТФ **55**, 6, 353 (1992).
- [10] B.K. Ponomarev, V.D. Negrii, B.S. Red'kin, Yu.F. Popov. J. Phys. D **27**, 1995 (1994).
- [11] B.K. Ponomarev, S.A. Ivanov, Yu.F. Popov, V.D. Negrii, B.S. Red'kin. Ferroelectrics **161**, 43 (1994).
- [12] H. Wiegmann, B.K. Ponomarev, J. Van Tol, A.G.M. Jansen, P. Wyder, B.S. Red'kin. Ferroelectrics **183**, 195 (1997).
- [13] B.K. Ponomarev. Ferroelectrics **280**, 95 (2002).
- [14] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). С. 205, 167.
- [15] Н.Ф. Ведерников, А.К. Звездин, Р.З. Левитин, А.И. Попов. ЖЭТФ **93**, 2161 (1987).
- [16] Н.С. Акулов. Ферромагнетизм. Гостехиздат (1939).
- [17] E.R. Callen, H.V. Callen. Phys. Rev. **139**, 455 (1965).
- [18] R.A. Fisher, E.W. Hornung, G.E. Brodale, W.F. Giauque. J. Chem. Phys. **63**, 1295 (1975).
- [19] B.K. Ponomarev, A.I. Popov, J. van Tol, H. Wiegmann, A.G.M. Jansen, P. Wyder, B.S. Red'kin. J. Magn. Mater. **258–259**, 510 (2003).