

05,04

## Магнитодиэлектрический эффект в серии монокристаллов $\text{Pb}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_2\text{O}_9$ ( $x = 0-0.4$ )

© А.Л. Фрейдман<sup>1,2</sup>, А.И. Панкрац<sup>1,2</sup>, С.А. Скоробогатов<sup>1,2</sup>, И.Н. Хороший<sup>1,2</sup>, М.И. Колков<sup>1,3</sup>

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

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

<sup>3</sup> НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ, Гатчина, Россия

E-mail: fss4@yandex.ru

Поступила в Редакцию 8 августа 2022 г.

В окончательной редакции 8 августа 2022 г.

Принята к публикации 9 августа 2022 г.

Исследован магнитодиэлектрический отклик в серии кристаллов  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_2\text{O}_9$ , с замещением  $x$  от 0 до 0.43. Результаты исследований показали, что увеличение  $x$  приводит к смене ориентации вектора антиферромагнетизма в нулевом магнитном поле. Приложение внешнего магнитного поля приводит к спин-флоп- и спин-переориентационным магнитным переходам, которые сопровождаются аномалиями в поведении диэлектрической проницаемости. При замещении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Mn}^{3+}$  изменяется реакция магнитной подсистемы на внешнее магнитное поле, что закономерно отражается и в изменении магнитодиэлектрического отклика. Диэлектрическая проницаемость ступенчато изменяется при переходе магнитной подсистемы в состояние с ненулевым вектором слабоферромагнитного момента, либо же при изменении его величины и ориентации вследствие спин-флоп-перехода. Последнее говорит в пользу того, что резкое изменение поляризуемости является следствием изменения вклада обменной энергии, а также вклада члена Дзялошинского–Мория, ввиду изменения угла скоса между двумя взаимодействующими магнитными моментами.

**Ключевые слова:** магнитодиэлектрический эффект, фазовый переход, слабый ферромагнетизм.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53646.455

### 1. Введение

Поиск новых многофункциональных материалов является одной из основ развития современных микроэлектронных приборов. В последние два десятилетия большое внимание привлекает, в частности, синтез и исследование физических свойств мультиферроиков — материалов с сильной взаимосвязью между магнитными и электрическими свойствами.

В рамках этого направления большой интерес вызывают Pb-содержащие соединения, обладающие магнитным порядком. Этот интерес обусловлен тем, что одной из возможных причин возникновения мультиферроичных свойств рассматривается наличие в соединениях, кроме  $3d$ -ионов, ответственных за магнитные свойства, также ионов с необычными стереохимическими свойствами. К таким ионам относятся, например, ионы  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , в которых внешние  $6s^2$ -электроны не принимают участия в образовании химической связи с соседними ионами, а формируют так называемые изолированные пары („lone pairs“) электронов. Ионы с ненасыщенными связями характеризуются высокой поляризуемостью, формируя локальные дипольные моменты. Такое поляризованное состояние усиливает нестабильность структуры и может приводить к формированию не только ферроэлектрических, но также и нелинейно-оптических

и релаксорных свойств [1,2]. Кроме того, наличие диполей приводит к сильным искажениям как своего ближайшего окружения, так и соседних октаэдров, содержащих  $3d$ -ионы, оказывая, таким образом, непосредственное влияние на состояние магнитной подсистемы кристаллов.

Среди Pb-содержащих магнитоупорядоченных соединений интересные результаты демонстрируют кристаллы с общей формулой  $\text{Pb}_2M_2X_2\text{O}_9$ , где  $M$  — трехвалентный  $3d$ -ион ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и др.),  $X = \text{Ge}$  или  $\text{Si}$ . Исследования магнитных свойств поликристаллического  $\text{Pb}_2\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_9$  (кентролит) с орторомбической структурой (пространственная группа  $P2_122_1$ ) показали [3], что в этом соединении при температуре Нееля  $T_N = 67$  К происходит переход в антиферромагнитное состояние, которое, по мнению авторов, при дальнейшем понижении температуры переходит в разупорядоченное спин-стекольное состояние, в котором сосуществуют ферро-магнитная и антиферромагнитная фазы.

Более детально исследован другой представитель этого семейства —  $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ , являющийся аналогом силикатного минерала меланотекита. Как и в остальных кристаллах этой группы, кристаллическая структура образована вытянутыми вдоль ромбической оси  $c$  [001] зигзагообразными цепочками, состоящими в этом кристалле из соединенных ребрами октаэдров  $\text{FeO}_6$ . Цепоч-

ки связаны между собой через группы  $\text{Ge}_2\text{O}_7$ , образованные тетраэдрами. Статические магнитные исследования показали, что ниже температуры Нееля  $T_N = 45.2 \text{ K}$  в этом кристалле устанавливается скошенный антиферромагнитный порядок с вектором антиферромагнетизма, направленным вдоль ромбической оси  $c$  и слабоферромагнитным моментом вдоль оси  $a$  [4,5]. Исследования магнитоэлектрических свойств открыли их сильную зависимость от магнитной структуры кристалла. В частности, были обнаружены скачки диэлектрической проницаемости, индуцированные спин-флоп-переходом.

Одним из эффективных способов влияния на магнитную структуру кристалла является частичное или полное замещение ионов магнитной подсистемы другими  $3d$ - или  $4f$ -ионами с отличающимися магнитоанізотропными свойствами, в частности, допирование ионами с сильной магнитной анизотропией. Такой прием использовался для управления магнитной структурой целого ряда кристаллов со структурой шпинели [6] и граната [7], ортоферритов [8–10] и редкоземельных ферроборатов со структурой хантита [11–14].

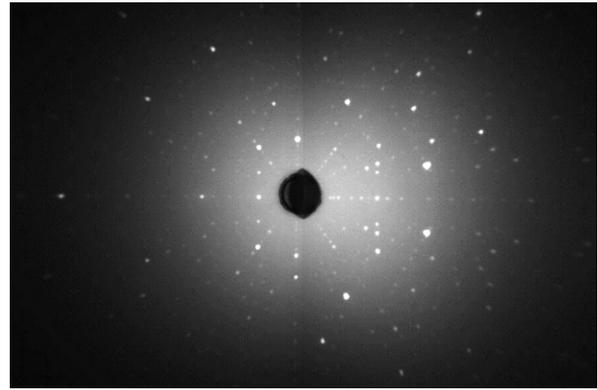
Такой же прием был использован для управления магнитной структурой  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_2\text{O}_9$ . Частичное ( $x = 0.43$ ) замещение ионов железа сильноанизотропными ионами  $\text{Mn}^{3+}$  привело к кардинальному изменению магнитной фазовой диаграммы [15]: в замещенном кристалле: вектор антиферромагнетизма переориентировался к ромбической оси  $b$ , а слабый ферромагнетизм пропал. Кроме того, как результат такого допирования, в 3 раза усилился магнитоэлектрический отклик при спин-переориентационном переходе. Такие относительно большие значения откликов диэлектрической подсистемы кристалла при спонтанном или индуцированном изменении магнитной структуры не могут быть объяснены действием магнитострикции и, скорее всего, обусловлены изменением диэлектрической проницаемости вследствие магнон-фононной связи [16,17].

Магнитоэлектрические аномалии при магнитных фазовых переходах — как спонтанных, так и индуцированных приложенным магнитным полем — наблюдались в ряде кристаллов, включая  $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  [18],  $\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{WO}_4$  [19] и  $\text{SrNdFeO}_4$  [20]. Таким образом, магнитоэлектрические свойства таких материалов могут быть использованы для исследования магнитных фазовых диаграмм.

В настоящей работе мы продолжаем исследование магнитоэлектрических свойства монокристаллов  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_2\text{O}_9$  в серии замещений ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{3+}$ . Данная работа дополнена исследованием магнитоэлектрического эффекта в промежуточном составе  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_2\text{O}_9$  с  $x = 0.2$  и сделан обзор эволюции магнитоэлектрического эффекта в серии замещений.

## 2. Образцы и методы исследования

Монокристаллы  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_2\text{O}_9$  с  $x \approx 0.2$  были выращены по такой же технологии, что и кристаллы



**Рис. 1.** Экспериментальная дифракционная лауэграмма, полученная отражением от кристаллографической плоскости (110) монокристалла  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_2\text{O}_9$ .

с  $x = 0.43$  [15]. Кристаллы размером до  $1 \times 1 \times 3 \text{ mm}$  черного цвета с металлическим блеском извлекались из платинового тигля механическим способом. Как и в случаях с  $x = 0$  и  $0.43$ , монокристаллы представляют собой вытянутые вдоль ромбической оси  $c$  призмы с боковыми гранями, совпадающими с диагональными плоскостями  $\{110\}$ . Кристаллическая структура описывается пространственной группой  $Pbcn$  с параметрами, близкими к незамещенному кристаллу:  $a = 7.149(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.177(4) \text{ \AA}$  и  $c = 10.144(3) \text{ \AA}$ .

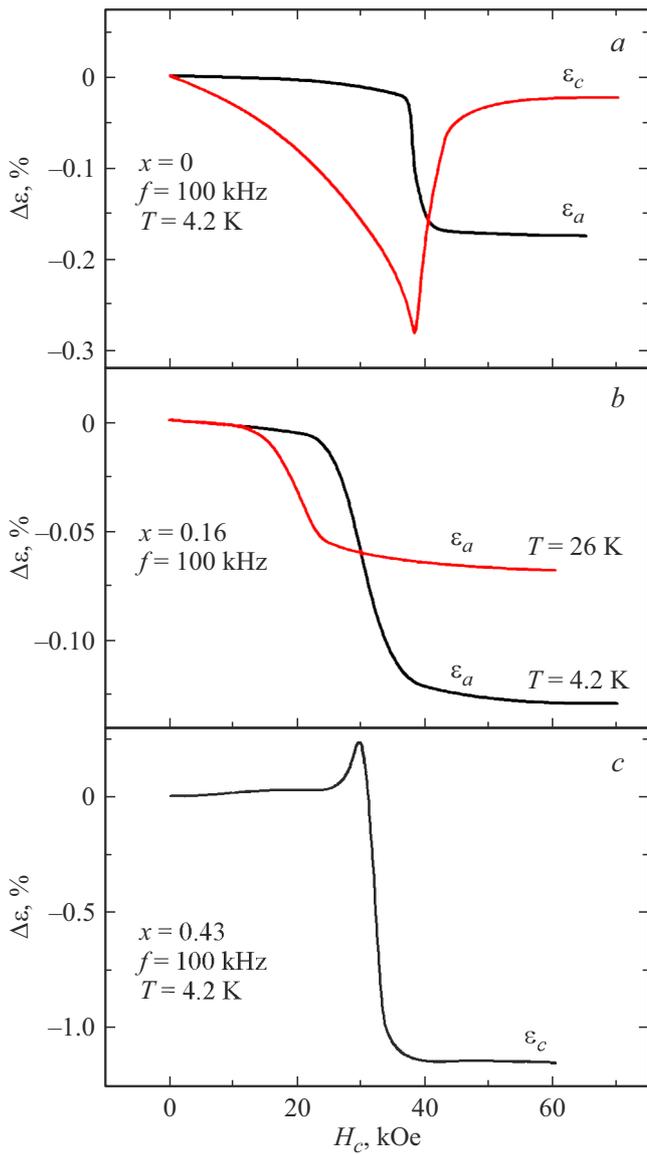
На экспериментальной дифракционной лауэграмме (рис. 1), полученной отражением от кристаллографической плоскости (110), отсутствуют двойникование и рефлексы посторонних фаз, что подтверждает высокое качество монокристаллов.

Реальное содержание примеси ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в кристаллах определялось с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM-7001F, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford IncaPentaFet-x3. Реальное содержание примеси ионов  $\text{Mn}^{3+}$  оказалось равным  $x = 0.16$ , что несколько меньше содержания по закладке ( $x_{\text{init}} = 0.2$ ). Таким образом, реальная химическая формула кристалла —  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{1.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Ge}_2\text{O}_9$ .

Как и в предыдущих наших работах, для измерений диэлектрической проницаемости и магнитоэлектрического эффекта монокристаллы стачивались до придания им формы пластинки, на противоположные плоскости которой наносился проводящий клей на эпоксидной основе с серебряным наполнителем. Электрическая емкость получившегося конденсатора измерялась прибором Agilent E4980A.

## 3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерений магнитоэлектрического эффекта на серии образцов  $\text{Pb}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_2\text{O}_9$  при направлении магнитного поля вдоль ромбической



**Рис. 2.** Магнитодиэлектрический эффект в серии замещений  $Pb_2Fe_{2-x}Mn_xGe_2O_9$ . Диэлектрическая проницаемость измерялась вдоль направлений  $a$  и  $c$ . Магнитное поле прикладывалось вдоль направления  $c$  ( $H \parallel c$ ).

оси  $c$  ( $H_c$ ) приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2,  $a$ , для незамещенного кристалла при температуре  $T = 4.2$  К наблюдается аномалия в поведении диэлектрической проницаемости в районе 40 кОе. При этом в поле  $H_c$  аномалия проявляется одновременно в двух направлениях ( $\epsilon_a$  и  $\epsilon_c$ ), но носит различный характер. По мере увеличения магнитного поля  $H_c$  компонента  $\epsilon_a$  остается практически неизменной вплоть до критического поля, где наблюдается ее резкое падение, после чего вновь величина  $\epsilon_a$  остается практически неизменной. Таким образом, для чистого кристалла кривая  $\epsilon_a(H_c)$  описывает ступеньку, высота которой относительно невелика; изменение диэлектрической проницаемости вследствие магнитодиэлектрического эффекта

составляет  $\sim 0.17\%$ . Другая компонента,  $\epsilon_c$ , плавно убывает с увеличением магнитного поля  $H_c$ , однако, в противоположность поведению диэлектрической проницаемости вдоль направления  $a$ , при достижении критического магнитного поля  $\sim 40$  кОе происходит резкое увеличение  $\epsilon_c$  до изначальной величины, которую имела эта компонента в отсутствии магнитного поля. Магнитодиэлектрический эффект  $\epsilon_c(H_c)$  демонстрирует  $v$ -образное поведение с перепадом  $\sim 0.3\%$ . Также на чистом кристалле наблюдалась линейная зависимость в конфигурации  $\epsilon_a(H_a)$  с отрицательным углом наклона, однако величина этого магнитодиэлектрического эффекта невелика и составила всего  $\sim 0.03\%$ .

Весь спектр взаимных ориентаций магнитного и электрического полей, примененных в работе на исследованных образцах, представлен в таблице.

Некоторые ориентации электрического поля не удалось воспроизвести, ввиду малых габаритов синтезированных кристаллов, что обозначено как прочерк „—“.

Полученные кривые для незамещенного кристалла хорошо коррелируют с данными магнитных измерений, а именно, в чистом кристалле с  $x = 0$  в магнитном поле  $H_c \approx 40$  кОе наблюдается спин-флоп-переход, сопровождаемый поворотом вектора антиферромагнетизма от направления  $c$  к направлению  $a$ , а следовательно, и поворотом вектора слабого ферромагнетизма от  $M_{Da} \rightarrow M_{Dc}$  [5]; спонтанный магнитный момент  $M_D$  обусловлен взаимодействием Дзялошинского–Мория и одноионной анизотропией. Именно в этом же поле наблюдается резкое изменение диэлектрической проницаемости.

По мере замещения позиций железа ионами  $Mn^{3+}$  магнитодиэлектрический отклик изменяется. Действительно, при величине замещения  $x = 0.16$  (рис. 2,  $b$ ) уже не наблюдается  $v$ -образного поведения на зависимости

Конфигурация прикладываемых магнитного и электрического полей и обнаруженные в них магнитодиэлектрические эффекты в  $Pb_2Fe_{2-x}Mn_xGe_2O_9$

$x$	Магнитное поле	Тип зависимости		
		$\epsilon_a$	$\epsilon_b$	$\epsilon_c$
0	$H_a$	линейная	—	нет
	$H_b$	нет	—	нет
	$H_c$	ступень	—	$v$ -образная
0.16	$H_a$	нет	—	нет
	$H_b$	нет	—	нет
	$H_c$	ступень	—	нет
0.43	$H_a$	—	Частотно-зависимая	нет
	$H_b$	—	нет	нет
	$H_c$	—	нет	ступень

$\epsilon_c(H_c)$ ; магнитоэлектрический эффект в такой ориентации магнитного и электрического поля не наблюдается вовсе. При этом сохраняется ступенька на зависимости  $\epsilon_a(H_c)$ , но становится более плавной, чем в случае образца без замещения. На образце данного состава были проведены измерения при двух температурах  $T = 4.2$  и  $26$  К, и, как видно из графика, аномалия в поведении диэлектрической проницаемости сохраняется при высокой температуре и смещается в сторону слабых магнитных полей.

Также в значительной степени изменяются и магнитные характеристики [21]. Согласно полученным магнитным данным, при замещении  $x = 0.16$  в гелиевой температуре вектор антиферромагнетизма направлен уже не вдоль оси  $c$ , как в случае чистого кристалла, а лежит в плоскости  $bc$  под углом  $20^\circ$  к оси  $b$ . Однако при повышении температуры происходит плавный поворот вектора антиферромагнетизма к оси  $c$ , который полностью завершается при температуре  $T_c \approx 20$  К. Приложение внешнего магнитного поля вдоль оси  $c$  приводит к опрокидыванию вектора антиферромагнетизма в направлении  $a$ , что сопровождается возникновением слабоферромагнитного момента вдоль  $c$ -оси  $M_{Dc}$ . Температура Нееля смещается в сторону низких температур по мере роста концентрации ионов  $Mn^{3+}$  и составляет  $T_N = 45.2, 42, 39.9$  К для образцов с величиной замещения  $x = 0, 0.16, 0.43$  соответственно.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости также имеют особенности в области температур, близких к температуре антиферромагнитного упорядочения. Как видно из рис. 3, тангенс угла наклона зависимости  $\epsilon(T)$ , снятой для кристалла с  $x = 0.16$  в отсутствие магнитного поля, изменяется в районе температуры Нееля  $T_N$ . Здесь обращает на себя внимание то, что изменения в поведении диэлектрической проницаемости в действительности начинаются несколько выше по температуре, что, по всей видимости, связано с установлением ближнего порядка внутри цепочек октаэдров  $3d$ -элементов.

На рис. 4 приведены полевые зависимости намагниченности кристалла с  $x = 0.16$  вдоль оси  $c$ ,  $M_c(H_c)$ . При температуре  $T = 4.2$  К в слабых магнитных полях наблюдается линейное увеличение намагниченности, однако начиная с полей  $\sim 20$  кОе рост становится нелинейным; этот промежуток оканчивается в районе 50 кОе, где зависимость  $M_c(H_c)$  снова становится линейной. Заметен тот факт, что углы наклона линейных участков в слабых и сильных полях практически идентичны; последнее связано тем, что оба эти участка обусловлены поперечной восприимчивостью  $\chi_\perp$ , когда прикладываемое поле перпендикулярно направлению магнитных моментов антиферромагнетика, поскольку вращение вектора антиферромагнетизма  $l$  происходит в плоскости, почти перпендикулярной внешнему магнитному полю. Возникновение же спонтанного момента  $M_{Dc}$  связано с ростом компоненты  $l_a$ , как показано в работах [5,15].

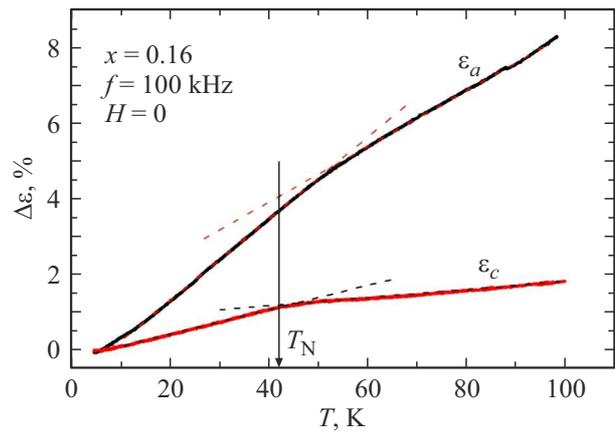


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  вдоль направлений  $a$  и  $c$ , снятая на кристалле с  $x = 0.16$  при нулевом магнитном поле.

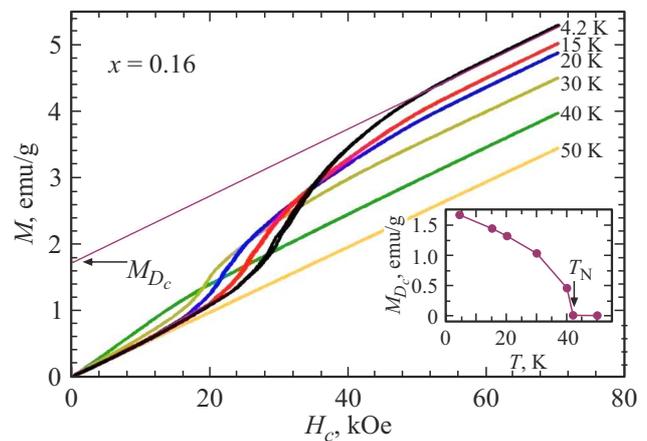
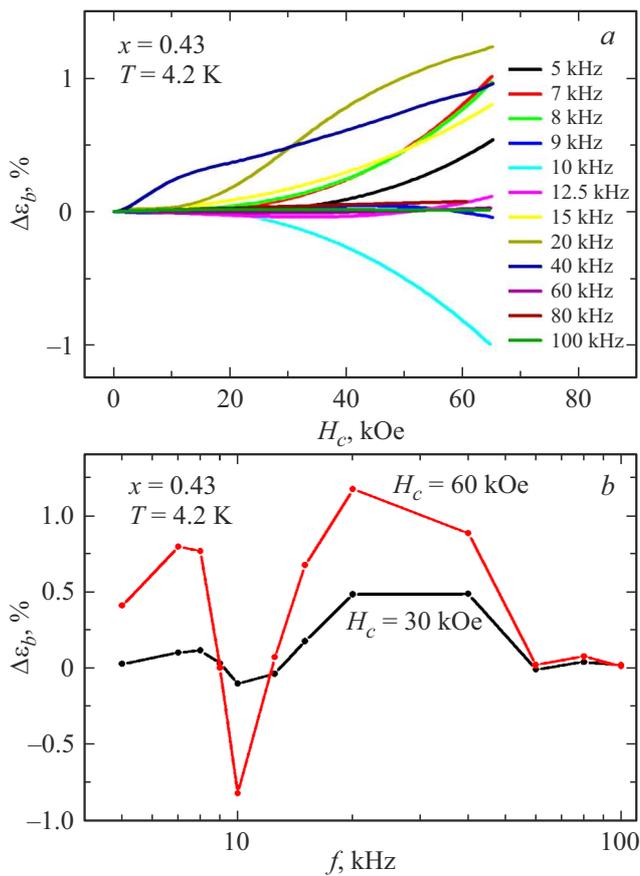


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности  $M(H_c)$  кристалла с замещением  $x = 0.16$ , измеренные при различных температурах в магнитном поле  $H \parallel c$ .

При высоких температурах вектор антиферромагнетизма поворачивается от оси  $b$  к направлению  $c$ , приложение внешнего магнитного поля  $H_c$  приводит также к повороту  $l_c \rightarrow l_a$ , однако при меньших магнитных полях. Эта особенность также отражается в магнитоэлектрическом эффекте; последнее позволяет утверждать, что аномалия в зависимости  $\epsilon_a(H_c)$  сопровождается поворотом вектора антиферромагнетизма к направлению  $a$ .

Магнитоэлектрический отклик в образце с  $x = 0.43$  также демонстрирует закономерные отличия от чистого кристалла. По мере увеличения магнитного поля  $H_c$  диэлектрическая проницаемость остается практически неизменной вплоть до достижения некоторого критического значения, где ее величина резко падает, образуя ступень. Таким образом,  $\epsilon_c(H_c)$  в образце с  $x = 0.43$  демонстрирует поведение, похожее на зависимость  $\epsilon_a(H_c)$  для чистого незамещенного кристалла с  $x = 0$ , однако в перпендикулярном направлении. Кроме того, величина



**Рис. 5.** *a*) Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  кристалла с замещением  $x = 0.43$  от внешнего магнитного поля  $H \parallel c$ , измеренные при различных частотах возбуждающего электрического поля; *b*) частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b(f)$  при величине магнитного поля 30 и 60 кОе.  $T = 4.2$  К.

магнитоэлектрического эффекта в образце с  $x = 0.43$  более чем в три раза превышает эффект в чистом кристалле и составляет  $\sim 1\%$ . К сожалению, нам не удалось провести измерения диэлектрической проницаемости на образце с  $x = 0.43$  в направлении  $\epsilon_a$  ввиду ограниченности размеров образцов в нужных для этого направлениях.

Магнитные характеристики описаны в работе [15] и также сильно отличаются от чистого кристалла. Так, при данной величине замещения изменяется ориентация вектора антиферромагнетизма, вектор  $l$  окончательно переходит в направление  $b$ . В образце с  $x = 0.43$  приложение поля  $H_c$  индуцирует спин-переориентационный переход, сопровождающийся возникновением слабоферромагнитного момента  $M_{Dc}$ , направленного вдоль оси  $c$ , что означает смену направления вектора антиферромагнетизма  $l_b \rightarrow l_a$ .

На образце с  $x = 0.43$  были также проведены измерения диэлектрической проницаемости вдоль направления  $b$ . Данные этих измерений приведены на рис. 5, и, как видно из рисунка, магнитоэлектрический эффект в

этой конфигурации зависит от частоты возбуждающего электрического поля. Действительно, можно видеть, что при измерении на частотах выше 60 кГц диэлектрическая проницаемость практически неизменна с ростом магнитного поля, а в районе 10 кГц наблюдается резкое изменение  $\epsilon_b$  (см. рис. 5, *b*). Такая низкочастотная зависимость указывает на то, что изменение поляризуемости во внешнем магнитном поле не может быть объяснено электронным вкладом и, по всей видимости, обусловлено поляризацией, вызванной смещением ионов (под действием электрического поля). Стоит отметить, что такая зависимость от частоты проявляется только при взаимной ориентации электрического и магнитного поля  $E_b H_c$ .

При измерениях диэлектрической проницаемости непосредственно измеряемым параметром является емкость конденсатора, которая в общем случае зависит не только от диэлектрической проницаемости, но и от его геометрических параметров. Последние могут быть зависимы от внешнего магнитного поля, например, ввиду магнитострикции. В случае применимости модели плоского конденсатора можно положить, что электрическая емкость  $C$  определяется выражением  $C = \epsilon s/d$ , где  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость,  $s$  — площадь обкладок,  $d$  — расстояние между обкладками. Изменение электрической емкости может быть связано с изменением диэлектрической проницаемости  $\epsilon(H)$  или геометрических параметров  $d(H)$  и  $s(H)$ , что может быть вызвано магнитострикцией диэлектрика конденсатора.

Относительное удлинение  $\lambda = \Delta l/l$  в полях технического насыщения для поликристаллических образцов железа и никеля при низких и комнатных температурах невелико и составляет  $\lambda \approx 10^{-6}$  [22]. В кобальте и его сплавах (например, в пермендюре), кобальтовом феррите магнитострикция значительно больше, но, как правило, не превышает величины  $10^{-4}$ . Подобная величина деформации наблюдается и в соединениях с редкоземельными элементами  $HoGa_3(BO_3)_4$  и  $HoAl_3(BO_3)_4$  ( $\lambda \approx 10^{-4}$ ) [23]. В образцах чистых металлов редкоземельных элементов магнитострикция достигает величин  $10^{-3}$ .

При изменении расстояния между обкладками за счет магнитострикции можно ожидать изменение в емкости  $\Delta C/C \approx \lambda/(1 + \lambda)$ , что составляет 0.0001 и 0.1% для  $\lambda = 10^{-6}$  и  $10^{-3}$ , соответственно. Изменения емкости более чем на 0.1% магнитострикцией не могут быть объяснены. Поэтому можно принять, что наблюдаемый магнитоэлектрический эффект не связан с магнитострикционными артефактами.

При изменении проводимости диэлектрического материала конденсатора, например, вследствие нагрева или магниторезистивных эффектов, также может быть зафиксировано изменение электрической емкости, что необходимо учитывать при измерениях. Ввиду того, что измерения были проведены при низких температурах

и сами образцы являются диэлектриками, мы также исключаем такой вклад.

Что же касается самого магнитодиэлектрического эффекта, то есть зависимости диэлектрической проницаемости от внешнего магнитного поля, то необходимо рассмотреть несколько возможных механизмов поляризации в твердом теле. Диэлектрическая проницаемость определяется выражением  $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$ , где  $\alpha$  — поляризуемость, является коэффициентом пропорциональности между поляризацией (единицы объема вещества) и внешним электрическим полем. Поляризуемость может быть связана с изменением ориентации существующих дипольных моментов, смещением электронных оболочек или смещением ионов.

Поляризация, связанная с поворотом спонтанного вектора поляризации в сегнетоэлектриках, и связанный с этим механизмом гигантский магнитодиэлектрический эффект наблюдался в мультиферроике  $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)$  [24], где изменение диэлектрической проницаемости во внешнем магнитном поле составляет порядка 70%. Возрастание  $\epsilon$  в плоскости  $ab$  при понижении температуры ниже  $T_N$  обусловлено вкладом в диэлектрическую проницаемость вращательной составляющей, связанной с поворотом спонтанной поляризации, которая достаточно легко поворачивается в электрическом поле ввиду малой анизотропии в плоскости  $ab$ . Приложение магнитного поля в этой плоскости оказывает подавляющее влияние на диэлектрическую проницаемость, так как замораживает спины перпендикулярно полю и препятствует их повороту, а, следовательно, и повороту электрической поляризации. И, как результат, во внешнем магнитном поле диэлектрическая проницаемость значительно уменьшается.

В мультиферроике  $\text{DyMnO}_3$  при приложении магнитного поля вдоль направления  $b$  ( $Pbnm$ ) индуцируется переход, в результате которого вектор спонтанной поляризации переориентируется из направления  $c$  в направление  $a$ , что сопровождается острым пиком диэлектрической проницаемости  $\epsilon(H)$  [25–27].

В соединениях  $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$  спонтанного электрического момента не наблюдается, а значит, магнитодиэлектрический эффект не может быть связан с вращением существующего дипольного момента. Зависимость магнитодиэлектрического эффекта от частоты  $\epsilon(H, f)$  в низкочастотной области указывает на ионный тип поляризации, следовательно, для попытки объяснения магнитодиэлектрического эффекта в данных соединениях необходимо рассмотреть смещение ионов в разных магнитных состояниях. Тот факт, что в различных магнитных полях диэлектрическая проницаемость отличается, указывает на изменение подвижности ионов во внешнем магнитном поле.

Энергия магнитного иона определяется такими основными вкладами, как энергия обменного взаимодействия, энергия анизотропии, вклад Дзялошинского–Мория, энергия в магнитном и электрическом полях  $W = W_{\text{ex}} + W_D + W_A + W_E + W_M$ . Обменная энергия

определяется выражением  $W_{\text{ex}} = A(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2)$ , где  $A$  — интеграл перекрытия,  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$  — спины взаимодействующих ионов. При этом скалярное произведение не зависит от ориентации спинов в пространстве, а определяется лишь их взаимной ориентацией, поэтому при спин-флоп- или спин-переориентационном переходах скалярное произведение неизменно, кроме тех случаев, когда возникает скос спинов между собой. Последнее происходит в случае возникновения слабоферромагнитного момента. Обменный интеграл  $A$  напрямую зависит от расстояния между ионами, а следовательно, при их смещении будет претерпевать изменения. Отсюда можно заключить, что в состояниях с нулевым и ненулевым слабоферромагнитным моментом вклад обменной энергии в общую энергию кристалла различен. Как результат, идентичное смещение ионов в различных магнитных состояниях приводят к разным изменениям энергии обменного взаимодействия и полной энергии кристалла.

В кристалле с  $x = 0$  в поле магнитном поле, направленном вдоль оси  $c$ , происходит спин-флоп-переход  $l_c \rightarrow l_a$ ; до и после этого перехода существовал слабоферромагнитный момент, обусловленный скосом магнитных моментов подрешеток железа, однако при переходе изменяется не только ориентация спонтанного момента  $M_{Da} \rightarrow M_{Dc}$ , но и величина скоса, а именно, момент  $M_{Dc}$  почти в два раза превышает момент  $M_{Da}$ . В кристалле с  $x = 0.16$  и  $0.43$  в поле  $H_c$  также изменяется ориентация вектора антиферромагнетизма  $l_b \rightarrow l_a$  с возникновением спонтанного момента  $M_{Dc}$ . Во всех трех случаях наблюдается резкое изменение диэлектрической проницаемости, сопутствующее изменению или возникновению скоса подрешеток, что указывает на связь между магнитодиэлектрическим эффектом и магнитным состоянием.

Как известно [28,29], слабый ферромагнетизм возникает в антиферромагнитных структурах, четных относительно операций центра симметрии и элементарных трансляций. В данном соединении это условие выполняется, центр симметрии и элементарные трансляции переставляют местами ионы, принадлежащие к одной и той же антиферромагнитной подрешетке, что и является условием четности. Касательно механизмов формирования слабого ферромагнетизма, во-первых, в случае наличия двух неэквивалентных позиций магнитоактивных ионов с различным кристаллическим полем в решетке формируются две неколлинеарные оси легкого намагничивания, что приводит к скосу магнитных моментов подрешеток и появлению нескомпенсированного слабоферромагнитного момента. Во-вторых, слабый ферромагнетизм возникает в результате взаимодействия Дзялошинского–Мория из комбинации эффектов спин-орбитальной и косвенной обменной связи. Согласно работе [30], слабый ферромагнетизм в соединении  $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$  обусловлен обоими механизмами.

Энергия взаимодействия Дзялошинского–Мория определяется выражением  $W_D = \mathbf{D}[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$ , где  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$  —

спины взаимодействующих ионов,  $\mathbf{D}$  — вектор Дзялошинского, который обращается в нуль в том случае, если кристаллическое поле обладает симметрией инверсии в точке, расположенной посередине между взаимодействующими ионами. В чистом соединении без допирования ионами марганца ионы железа располагаются в двух неэквивалентных позициях, одна из которых центросимметрична, а вторая нет, что обеспечивает условие наличия члена  $W_D$ .

При допировании ионами марганца  $Mn^{3+}$  часть позиций железа замещается, при этом анизотропия  $Mn^{3+}$  способна внести дополнительные искажения в решетку, что, по всей видимости, и приводит к росту магнитоэлектрического эффекта. Действительно, в соединении с  $x = 0$  максимальная величина магнитоэлектрического эффекта составляет  $\sim 0.3\%$ , тогда как для кристалла с  $x = 0.43$  эффект возрастает в три раза и составляет  $\sim 1\%$ . Однако величина слабоферромагнитного момента при этом в чистом и сильнозамещенном кристаллах практически идентичны вдоль оси  $c$ .

#### 4. Заключение

В серии монокристаллов  $Pb_2Fe_{2-x}Mn_xGe_2O_9$ , с замещением  $x$  от 0 до 0.4 исследован магнитоэлектрический отклик. Результаты исследований показали, что особенности магнитоэлектрического эффекта сопровождаются изменениями в магнитной подсистеме по мере увеличения замещения ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Mn^{3+}$ . Так, увеличение замещения  $x$  приводит к смене ориентации вектора антиферромагнетизма  $l$  в нулевом магнитном поле от  $l_c$  к  $l_b$ . Приложение внешнего магнитного поля приводит к спин-флоп- и спин-переориентационным магнитным переходам, которые сопровождаются аномалиями в поведении диэлектрической проницаемости. При замещении ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Mn^{3+}$  изменяется реакция магнитной подсистемы на внешнее магнитное поле, что закономерно отражается и в изменении магнитоэлектрического отклика.

Диэлектрическая проницаемость ступенчато изменяется при переходе магнитной подсистемы в состояние с ненулевым вектором слабоферромагнитного момента, либо же при изменении его величины и ориентации вследствие спин-флоп-перехода. Последнее говорит в пользу того, что резкое изменение поляризуемости является следствием изменения вклада обменной энергии, а также вклада члена Дзялошинского—Мория, ввиду изменения угла скоса между двумя взаимодействующими магнитными моментами. Другими словами, изменение поляризуемости является следствием изменения скалярного и векторного произведений, входящих в выражения для обменной и энергии взаимодействия Дзялошинского—Мория. В образце с  $x = 0.43$  обнаружена частотная зависимость магнитоэлектрического

эффекта, которая проявляется на частоте электрического поля до 60 kHz; последнее указывает на то, что зафиксированный магнитоэлектрический эффект имеет природу поляризации ионного типа.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научных проектов № 20-42-243008 и 20-42-240006.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] D.I. Khomskii. *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1, 1 (2006).
- [2] S. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N. Thomas, S. Ananta. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 11, 2393 (2000).
- [3] S.K. Barbar, B. Kumar, O. Prakash, I. Bala, B.L. Prashant, K. Punia, S. Kumar. *Ceram. Int.* **46**, 18, 28716 (2020).
- [4] Г.А. Петраковский, М.А. Попов, А.Д. Балаев, К.А. Саблина, О.А. Баюков, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, А.Ф. Бовина, А.Д. Васильев, М. Boehm. *ФТТ* **51**, 9, 1745 (2009).
- [5] A.I. Pankrats, D.A. Balaev, S.E. Nikitin, A.L. Freydmann, A.A. Krasikov, A.D. Balaev, S.I. Popkov, M.I. Kolkov. *J. Magn. Magn. Mater.* **479**, 114 (2019).
- [6] J. Smit, H.P.J. Wijn. *Ferrites*. John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1959). 143 p.
- [7] A.H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism*. John Wiley and Sons, N.Y., London (1965). 680 p.
- [8] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*. Наука, М. (1979). 317 с.
- [9] K.B. Aring, A.J. Sievers. *J. Appl. Phys.* **41**, 3, 1197 (1970).
- [10] A.M. Balbashov, A.A. Volkov, S.P. Lebedev, A.A. Mukhin, A.S. Prokhorov. *JETP* **61**, 3, 573 (1985).
- [11] 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, V.L. Temerov. *Low Temper. Phys.* **36**, 6, 511 (2010).
- [12] M. Platunov, N. Kazak, V. Dudnikov, V. Temerov, I. Gudim, Yu. Knyazev, S. Gavrilkin, V. Dyadkin, Iu. Dovgaliuk, D. Chernyshov, A. Hen, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Ovchinnikov. *J. Magn. Magn. Mater.* **479**, 312 (2019).
- [13] C. Ritter, A.I. Pankrats, A.A. Demidov, D.A. Velikanov, V.L. Temerov, I.A. Gudim. *Phys. Rev. B* **91**, 13, 134416 (2015).
- [14] G. Néner, C. Ritter, M. Isobe, O. Isnard, A.N. Vasiliev, Y. Ueda. *Phys. Rev. B* **80**, 2, 024402 (2009).
- [15] A. Pankrats, M. Kolkov, A. Balaev, A. Freidman, A. Vasiliev, D. Balaev. *J. Magn. Magn. Mater.* **534**, 168023 (2021).
- [16] U. Adem, L. Wang, D. Fausti, W. Schottenhamel, P.H.M. van Loosdrecht, A. Vasiliev, L.N. Bezmaternykh, B. Büchner, C. Hess, R. Klingeler. *Phys. Rev. B* **82**, 6, 064406 (2010).

- [17] M.A. Prosnikov, A.N. Smirnov, V.Yu. Davydov, K.A. Sablina, R.V. Pisarev. *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 2, 025808 (2017).
- [18] T. Kolodiazhnyi, H. Sakurai, N. Vittayakorn. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 13, 132906 (2011).
- [19] I. Urcelay-Olabarria, E. Ressouche, Z. Wang, Yu. Skourski, V.Yu. Ivanov, Y.F. Popov, G.P. Vorobev, A.M. Balbashov, N. Qureshi, J.L. García-Muñoz, V. Skumryev, A.A. Mukhin. *Phys. Rev. B* **96**, 10, 104435 (2017).
- [20] J. Hwang, E.S. Choi, H.D. Zhou, Y. Xin, J. Lu, P. Schlottmann. *Phys. Rev. B* **85**, 22, 224429 (2012).
- [21] A.I. Pankrats, A.D. Balaev, S.A. Skorobogatov, A.A. Krasikov, M.I. Kolkov, S.M. Zharkov, G.M. Zeer, M.S. Pavlovskiy, D.A. Balaev. *J. Magn. Magn. Mater.* (2022). In press.
- [22] К.П. Белов, Г.И. Катаев, Р.З. Левитин, С.А. Никитин, В.И. Соколов. *УФН* **140**, 6, 271 (1983).
- [23] А.Л. Фрейдман, А.А. Дубровский, В.Л. Темеров, И.А. Гудим. *ФТТ* **60**, 3, 505 (2018).
- [24] А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, А.С. Нарижная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. *Письма в ЖЭТФ* **93**, 5, 305 (2011).
- [25] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, A.P. Ramirez. *Phys. Rev. B* **71**, 22, 224425 (2005).
- [26] А.Л. Фрейдман, И.Н. Хороший, М.И. Колков, К.Ю. Терентьев. *ФТТ* **63**, 12, 2119 (2021).
- [27] A.L. Freidman, S.V. Semenov, M.I. Kolkov, K.Yu. Terent'ev, N.S. Pavlovskiy, D.M. Gokhfeld, K.A. Shaykhutdinov, D.A. Balaev. *J. Appl. Phys.* **128**, 9, 094102 (2020).
- [28] Е.А. Туров. *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*. Изд-во АН СССР, М. (1963). 224 с.
- [29] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [30] С.Н. Мартынов. *Письма в ЖЭТФ* **18**, 3, 196 (2018).

*Редактор Е.В. Толстякова*