Письма в ЖЭТФ, том 83, вып. 11, с. 600 – 605 © 2006 г. 10 июня

Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $NdFe_3(BO_3)_4$

А. К. Звездин[+], *Г. П. Воробьев*[*], *А. М. Кадомцева*[*1)], *Ю. Ф. Попов*[*], *А. П. Пятаков*[+*], *Л. Н. Безматерных*[△], *А. В. Кувардин*[*], *Е. А. Попова*[*]

[+]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

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

[△]*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 $NdFe_3(BO_3)_4$ 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^2), значениями электрической поляризации, управляемой магнитным полем, и гигантским квадратичным магнитоэлектрическим эффектом. Из экспериментальных данных впервые определено поле обмена редкоземельной и железной подсистем ($\sim$ 50 кЭ). Проведен теоретический анализ, основанный на магнитной симметрии и квантовых свойствах иона Nd в кристалле, позволивший объяснить необычное поведение магнитоэлектрических и магнититоупругих свойств ферробората неодима в сильных магнитных полях и наблюдаемую корреляцию между ними.

PACS: 75.80.+q

В семействе редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ в настоящее время наиболее исследован $GdFe_3(BO_3)_4$ (основное состояние ионов Gd^{3+} $^8S_{7/2}$) [1–4], в котором наблюдается структурный фазовый переход при 156 К, антиферромагнитное упорядочение спинов 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 $NdFe_3(BO_3)_4$ ($T_N \sim 32$ К), в котором ион Nd^{3+} обладает большим ионным радиусом по сравнению с Gd^{3+} и является крамерсовским ионом с основным состоянием $^4I_{9/2}$. Так же как и $GdFe_3(BO_3)_4$, $NdFe_3(BO_3)_4$ имеет ромбоэдрическую структуру с пространственной группой R32, и в нем возможен эффект управления электрической поляризацией с помощью магнитного поля, аналогично обнаруженному в $GdFe_3(BO_3)_4$ [5]. Для сопоставления свойств $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ было предпринято исследование магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств в монокристаллах $NdFe_3(BO_3)_4$ в сильных импульсных магнитных полях.

Экспериментальные результаты. Измерялись намагниченность, электрическая поляризация и магнитострикция монокристалла $NdFe_3(BO_3)_4$ в сильных магнитных полях до 230 кЭ при $H \| c$ и $H \perp c$ в интервале температур 4.2–50 К.

На рис.1 представлены кривые намагничивания вдоль осей a и c кристалла $NdFe_3(BO_3)_4$ 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 $NdFe_3(BO_3)_4$ вносят вклады как слабо зависящая от T антиферромагнитная решетка железа, так и редкоземельная подрешетка ионов Nd^{3+} с сильной зависимостью от T:

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

1)e-mail: kadomts@plms.phys.msu.ru

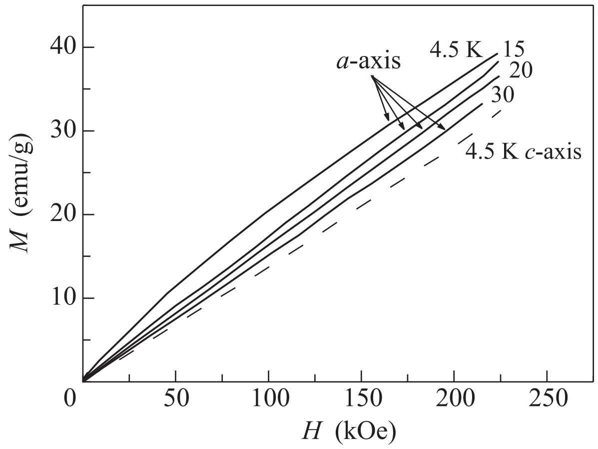

Рис.1. Зависимость намагниченности от магнитного поля, направленного вдоль осей a и c, для монокристалла $NdFe_3(BO_3)_4$

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

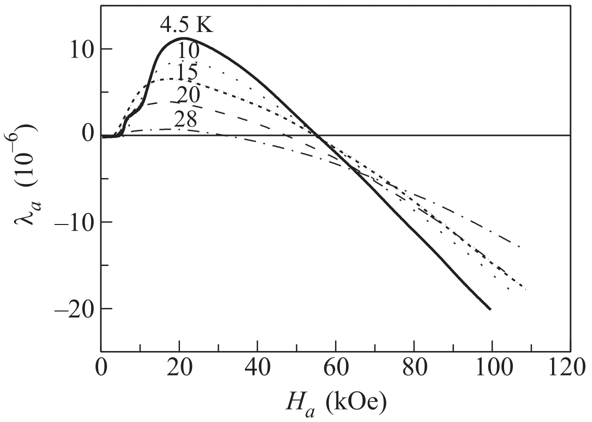

Рис.2. Изотермы продольной магнитострикции от магнитного поля, направленного вдоль оси a для монокристалла $NdFe_3(BO_3)_4$

пературе 4.2 К в магнитном поле $H^{\rm crit} \sim 10$ кЭ наблюдался положительный скачок продольной магнитострикции ($\sim 10^{-5}$), который уменьшался с ростом температуры, обращаясь в нуль при 25 К. С увеличением магнитного поля при $H \sim 50$ кЭ продольная магнитострикция изменяла знак и наблюдаемая выше при 28 К отрицательная магнитострикция квадратично зависела от магнитного поля. Как будет показано ниже, в теоретической модели значение поля 50 кЭ, в котором магнитострикция меняет знак, соответствует полю обмена, действующего со стороны антиферромагнитной подсистемы железа на ионы редкой земли.

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

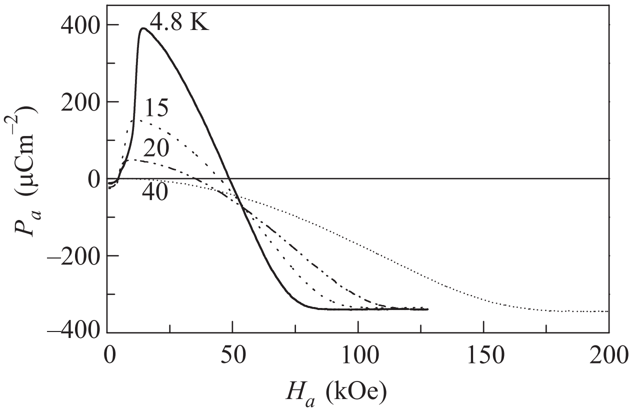

Рис.3. Зависимость продольной электрической поляризации от магнитного поля, направленного вдоль оси a для монокристалла $NdFe_3(BO_3)_4$

сыщения $P_a(H_a)$ в $NdFe_3(BO_3)_4$ в 30 раз превышала значение, наблюдаемое для $GdFe_3(BO_3)_4$.

Величины продольной магнитострикции и электрической поляризации при $H\|c$ 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 магнитострикции 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 $H\|a$, 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 мКл/м^2 (рис.4).

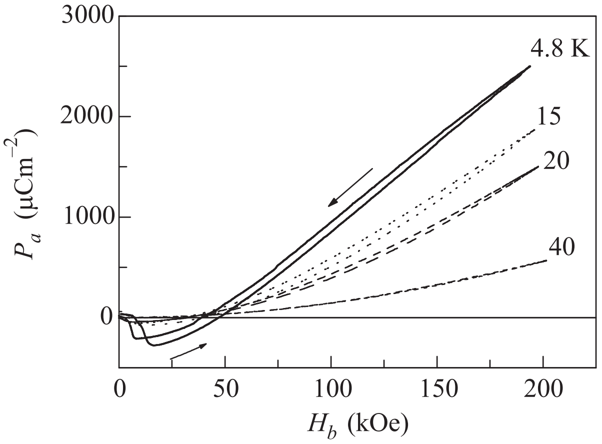

Рис.4. Зависимость электрической поляризации вдоль оси a от магнитного поля, направленного вдоль оси b для монокристалла $NdFe_3(BO_3)_4$

Теоретическая модель, магнитная симметрия и обсуждение результатов. Для обсуждения результатов экспериментов используем модель магнитной структуры $NdFe_3(BO_3)_4$, 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 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 $\mathbf{M}_{\rm Fe} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$, $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ – 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 $GdFe_3(BO_3)_4$, где имеет место переориентация спиново железа от базисной плоскости к c-оси при $T = 10$ K. Согласно существующим представлениям, эта переориентация обусловлена взаимодействием ионов Gd с подсистемой ионов железа. В случае $NdFe_3(BO_3)_4$ 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 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 Э, поэтому в интервале полей до $10^5 - 2\cdot 10^5$ Э можно считать, что

$$\mathbf{M}_{\rm Fe} = \chi_\perp \mathbf{H}, \tag{2}$$

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 Nd^{3+}. Как обычно, обменным взаимодействием Nd–Nd будем пренебрегать (его энергия $\lesssim 1$ K), 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 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 K) ионы Nd^{3+} можно рассматривать в "однодублетном" приближении. Вторым важным следствием оптического эксперимента [6] является то, что основной дублет ионов Nd^{3+} расщеплен (энергия расщепления $\sim 8.8\,\text{см}^{-1}$ при 4.2 K и постепенно понижается до нуля при $T = T_N$). Это означает, что ионы Nd^{3+} намагничены, то есть обладают при $T < T_N$ магнитными моментами. В то же время кривые намагниченности $NdFe_3(BO_3)_4$ при $H \to 0$ стремятся к нулю при всех ориентациях магнитного поля. Учитывая эти экспериментальные данные, мы полагаем, что систему ионов Nd^{3+} следует разделить на две подсистемы, каждая из которых характеризуется моментом (в расчете на один ион)

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

где g_α – эффективный g-фактор основного дублета иона 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); $\mathbf{H}^i_{\text{eff}} = \pm\mathbf{H}_{\text{exch}} + \mathbf{H}$, $\mathbf{H}_{\text{exch}}$ – обменное поле, действующее на ионы редкой земли со стороны подрешеток железа, знаки $\pm$ соответствуют двум антиферромагнитным подрешеткам, индексы $i = 1, 2$ нумеруют редкоземельные подсистемы, χ^{VV}_α – 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 $H \to 0$). Что касается величины эффективного g-фактора, то к настоящему времени ситуация еще не вполне выяснена. Для свободного иона величина магнитного момента μ_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_α 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)

$$M^{\text{Nd}}_\perp = \frac{g_\perp \mu_B}{2} \frac{H_\perp}{H_{\text{eff}}} \text{th}\left(\frac{g_\alpha \mu_B H_{\text{eff}}}{2kT}\right) + \chi^{VV}_\perp H_\perp, \tag{4а}$$

$$M^{\text{Nd}}_c = \chi^{VV}_c H_c, \tag{4б}$$

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

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 $\chi^{VV}_\alpha \approx 0$ 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 $\mathbf{m}_i$ 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 с равными тождественному преобразованию E. Редуцированная группа $\widetilde{G}_{32}$ 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 $\widetilde{G}_{32}$. Как следует из таблицы, формулы для компонент вектора P имеют вид

$$P_x = c_1 L_y L_z + c_2(L^2_x - L^2_y) +$$

Трансформационные свойства основных физических тензоров в группе $\widetilde{G}_{32}$, R – матрица поворота на 120°, 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_iL_j	M_iM_j	P_i	u_{ij}
Γ_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}
Γ_1'	1	-1	1	1						
Γ_2	1	1	1	-1		M_z			P_z	
Γ_2'	1	-1	1	-1	L_z					
Γ_3	1	1	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} L_yL_z \\ -L_xL_z \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} L_x^2-L_y^2 \\ -2L_xL_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} M_yM_z \\ -M_xM_z \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} M_x^2-M_y^2 \\ -2M_xM_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} u_{xx}-u_{yy} \\ -2u_{xy} \end{pmatrix}$; $\begin{pmatrix} u_{yz} \\ -u_{xz} \end{pmatrix}$
Γ_3'	1	-1	R	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \end{pmatrix}$					

$$+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2}\{c_3(m_{ix}^2-m_{iy}^2)+c_4m_{iz}H_y+c_5m_{iz}m_{iy}\}, \tag{5а}$$

$$P_y=-c_1L_xL_z-2c_2L_xL_y-$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2}\{2c_3m_{ix}m_{iy}+c_4m_{iz}H_x+c_5m_{iz}m_{ix}\}, \tag{5б}$$

$$P_z=c_6L_xL_z(L_x^2-3L_y^2)+\frac{1}{2}c_7\sum_{i=1}^{2}m_{ix}m_{iz}\{m_{ix}^2-3m_{iy}^2\}, \tag{5в}$$

где суммирование ведется по двум парамагнитным подсистемам редкоземельной подрешетки.

Тот факт, что электрическая поляризация в ферроборате 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 $\langle \mathbf{P}_i\rangle$ 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),

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

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

$$P_x(H\|y)=-P_x(H\|x), \tag{7}$$

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 χ_{ik} появляются дополнительные ненулевые компоненты χ_{23} и χ_{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 $P_x(H\|y)$:

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

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 χ_{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

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

Как следует из этого выражения, члены, соответствующие продольной магнитострикции $(u_{xx} - u_{yy})$, 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 магнитострикции (рис.2): смена знака эффекта происходит при одних и тех же значениях поля ~ 50 кЭ, равного полю $f{-}d$-обмена.

Что касается поведения электрической поляризации и магнитострикции при $H\|c$, то их квадратичная зависимость от поля качественно объясняется скосом 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^2) 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 симметрийного подхода. Объяснено также различие в полевых зависимостях для продольной, $P_a(H_a)$, и поперечной, $P_a(H_b)$, электрических поляризаций.

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.