Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 4, с. 306 – 315

Магнитоэлектрический эффект в парамагнетике $Nd_3Ga_5SiO_{14}$

А. А. Мухин[+1)], *В. Ю. Иванов*[+], *А. М. Кузьменко*[+], *А. Ю. Тихановский*[+], *Б. В. Миль*[*]

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

[*]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 декабря 2024 г.
После переработки 23 декабря 2024 г.
Принята к публикации 24 декабря 2024 г.

В монокристаллах тригонального нецентросимметричного парамагнетика $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ обнаружена индуцированная магнитным полем H электрическая поляризация. В небольших полях она квадратична по H и для компонент в базисной ab плоскости описывается двумя магнитоэлектрическими восприимчивостями (α_1 и α_2), а вдоль тригональной оси c проявляется только начиная с членов четвертого порядка, $\sim H^4$. В сильных магнитных полях при низких температурах, когда магнитные моменты Nd^{3+} насыщаются, зависимость поляризации от поля качественно меняется и приближается к квазилинейной для всех кристаллографических направлений, а ее величина сильно возрастает (до 250 мкКл/м^2 вдоль оси c при 5 Тл). Дано количественное описание наблюдаемых в $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ эффектов на основе спин-гамильтониана иона Nd^{3+} в локальных низкосимметричных (C_2) позициях с учетом допускаемого симметрией магнитоэлектрического взаимодействия. На базе локальных восприимчивостей ионов Nd^{3+} построены нелинейные по H магнитоэлектрические инварианты, учитывающие неэквивалентность их намагничивания и позволяющие описать наблюдаемые полевые, температурные и ориентационные зависимости поляризации с помощью нескольких магнитоэлектрических параметров.

DOI: 10.31857/S0370274X25020228, EDN: LJMQQE

Введение. В настоящее время ведутся активный поиск и исследования магнитоэлектрических (мультиферроэлектрических) материалов, в которых возможно управление магнитными свойствами электрическим полем и наоборот. Это имеет большое прикладное значение, а также значительный научный интерес, связанный с выяснением механизмов магнитоэлектрической связи [1–5]. Сосуществование электрического и магнитного порядков накладывает определенные ограничения на симметрию магнитной и кристаллической структур веществ (см., например, [6]), однако многие из них, имеющие нецентросимметричную кристаллическую структуру, могут проявлять магнитоэлектрические свойства даже в парамагнитном состоянии при приложении магнитного поля. Примерами таких магнитоэлектриков являтся алюмобораты $RAl_3(BO_3)_4$ с R = Ho [7], Tm [8], Tb [9] и Yb [10], где величина электрической поляризации достигает ~ 3500 мкКл/m^2 в полях 10 Тл (Ho) и проявляется даже при комнатных температурах (Tb). Другими потенциальными магнитоэлектриками являются соединения со структурой лангасита $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS) [11, 12], содержащие магнитные ионы. Лангаситы имеют нецентросимметричную структуру, описываемую группой $P321$, и представляют практический интерес, связанный с их пьезоэлектрическими, лазерными и люминисцентными свойствами [13, 14]. В лангаситах, содержащих магнитные ионы переходных металлов (Fe, Mn, Co), наблюдается антиферромагнитное упорядочение [15], в частности, в $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ возникает треугольная сложная спиральная магнитная структура ($T_N \sim$ ~ 27 K) [16, 17], которая проявляет магнитоэлекрические свойства в магнитном поле [18–21].

Что касается редкоземельных лангаситов, $R_3Ga_5SiO_{14}$ (R = Nd, Pr...), то в них редкоземельные ионы занимают $3f$ позиции C_2 симметрии, образуя искаженную решетку типа Кагоме в ab плоскости, и остаются в парамагнитном состоянии вплоть до очень низких (30 мК) температур [22–27]. Интерес к ним был вызван поиском спин-жидкостного состояния различными методами (рассеяние нейтронов, мюонная спектроскопия, ямр, ядерный квадрупольный резонанс и ядерное спиновое эхо ...), однако его существование не подтвердилось [28, 29].

Недавно появилось сообщение о необычных магнитоэлектрических свойствах лангаситов, легированных гольмием, $Ho_xLa_{3-x}Ga_5SiO_{14}$ ($x \sim 1.5\,\%$) [30] и $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ [31], в которых наблюдалось в парамагнитном состоянии своеобразное сочетание нели-

1)e-mail: mukhin@ran.gpi.ru

нейных и линейных по полю магнитоэлектрических эффектов, сопровождаемое сильной ориентационной зависимостью поляризации. Механизм этого магнитоэлектрического эффекта обусловлен взаимодействием с электрическим полем мультипольных моментов редкоземельных ионов и должен сильно зависеть от основного состояния (спектра) редкоземельного иона в кристаллическом поле, которое в случае некрамерсовских ионов Ho^{3+} и Pr^{3+} представляет два близко расположенных синглета (казидублет), определяющих сильную анизотропию их локального магнитного момента и накладывающее определенные ограничения на магнитоэлектрическую связь.

В лангаситах с крамерсовскими редкоземельными ионами типа $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, где локальная намагниченность определяются всеми компонентами g-тензора, такие ограничения на магнитоэлектрическую связь отсутствуют, однако подобные лангаситы до сих пор не изучались, насколько известно авторам. В данной работе сообщается об обнаружении индуцированной магнитным полем электрической поляризации в лангасите $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, которая проявляет сложное поведение в зависимости от величины и ориентации магнитного поля и температуры и которую удалось количественно описать с учетом основного состояния некрамерсовского иона Nd^{3+} в низкосимметричных локальных позициях в кристалле, допускающих магнитоэлектрическую связь.

Методика эксперимента. Монокристалл $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ выращен из расплава стехиометрического состава методом Чохральского в атмосфере N_2 с добавкой 3 % O_2 и имел естественную огранку. Из кристалла были вырезаны плоскопараллельные пластинки, перпендикулярные кристаллографических осям a и c. Толщина пластинок составляла ~ 1 мм, площадь от 20 до 45 мм^2. Электрические контакты осуществлялись нанесением на поверхности серебряной пасты. Кристаллы имели весьма высокое сопротивление ($\sim 10^{11}$ Ом см) уже при комнатной температуре и являлись хорошими изоляторами при низких температурах. Измерения электрической поляризации осуществлялись посредством прямого измерения электрического заряда, либо интегрирования пироэлектрического тока при изменении магнитного поля при фиксированных температурах с помощью электрометрического вольтметра Keithley 6517A. Измерения производились на трех установках: (i) электромагните в полях до 1.35 Тл при температурах от 4.2 К (эта установка позволяла вращать образец вокруг оси, перпендикулярной магнитному полю); (ii) в сверхпроводящем соленоиде до 5 Тл СКВИД-магнитометра фирмы Quantum Design при температурах от 1.9 К; и (iii) в криокулере замкнутого цикла в полях до 8 Тл и температурах выше 9 К. Дополнительного смещающего электрического поля к образцу не прикладывалось.

Экспериментальные результаты. Условия и характер возникновения индуцированной внешним магнитным полем электрической поляризации в кристалле $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ были изучены сначала в небольших полях электромагнита до 1.35 Тл при фиксированной температуре 4.2 К. На рисунке 1a приведена зависимость поляризации вдоль оси a от магнитного поля, приложенного в ab-плоскости под разными углами к оси a. Видно возникновение небольшой, но вполне заметной поляризации, имеющей параболический характер, причем поляризация при $H\|a$ и $H\|b$ имеет примерно одинаковую величину и разные знаки. Такими же симметрийными свойствами обладала индуцированная магнитным полем поляризация в редкоземельных ферро- [32, 33] и алюмоборатах [10]. Угловая зависимость поляризации в постоянном магнитном поле (рис. 1b) меняется как косинус двойного угла, что находится в полном соответствии с феноменологическими выражениями, полученными для кристаллов с ромбоэдрической структурой R32 [32], согласно которым в квадратичном по магнитному полю H приближении поляризация вдоль оси второго порядка (ось $x \equiv a$) и в перпендикулярном направлении ($y \equiv b$) имеет вид

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_2(H_x^2 - H_y^2) + \alpha_1 H_y H_z, \\ P_y &= -2\alpha_2 H_x H_y - \alpha_1 H_x H_z, \end{aligned} \tag{1}$$

где $\alpha_{1,2}$ – квадратичные магнитоэлектрические восприимчивости, H_i – проекции вектора магнитного поля на прямоугольные оси координат (ось $z \equiv c$ – ось третьего порядка). Тогда при вращении магнитного поля в (ab) плоскости имеем для $P_x = \alpha_2 H^2 \cos 2\varphi$, где φ – угол между направлением поля и осью a. Из построения линейной зависимости $P_a(H^2)$ в экстремумах при $T = 4.2$ К получено значение $\alpha_2 = 1.53$ мкКл/Тл^{2}м^2.

Для определения другой магнитоэлектрической константы, α_1, были измерены аналогичные зависимости $P_x(H)$ при вращении магнитного поля в плоскости, проходящей через ось c и ось, лежащую в ab плоскости под углом 45° между осями a и b. В этом случае из (1) следует, что поляризация $P_x = \sqrt{2}/4^*\alpha_1 H^2 \sin 2\theta$ и хорошо описывает экспериментальную угловую зависимость (рис. 1c) при $\alpha_1 \approx 5$ мкКл/Тл^{2}м^2.

Проверку полученных результатов позволили сделать независимые измерения поляризации при

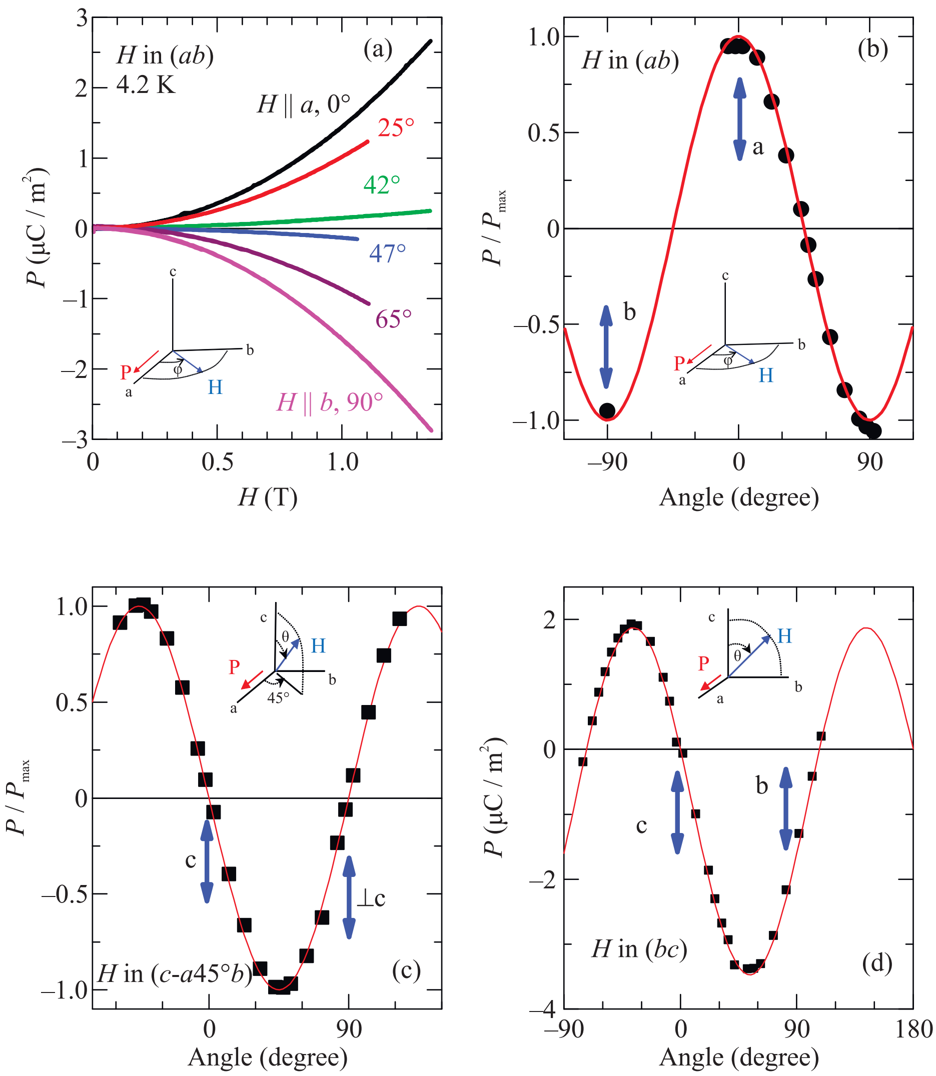

Рис. 1. (Цветной онлайн) Поляризация вдоль оси a кристалла $\mathrm{Nd_3Ga_5SiO_{14}}$ при 4.2 K как функция: (a) – магнитного поля, приложенного в ab-плоскости под разными углами к оси a; (b)–(d) – ориентации магнитного поля 1 Тл в ab-плоскости (b), в плоскости, проходящей через ось c и диагональ в ab-плоскости (c), и в bc-плоскости (d). Вставки на рисунках поясняют геометрию экспериментов, стрелки – направление кристаллографических осей. Символы на угловых зависимостях – эксперимент, линии – расчет

вращении магнитного поля в плоскости bc, когда вклад в поляризацию вносят обе восприимчивости, а угловые зависимости становятся несимметричными $P_x = -\alpha_2 H^2 \sin^2\theta + \frac{1}{2}\alpha_1 H^2 \sin 2\theta$. Сравнение результатов эксперимента и расчета при независимо найденных выше значениях $\alpha_{1,2}$ дает хорошее их согласие (рис. 1d).

Рассмотрим теперь поведение магнитоэлектрического эффекта в $\mathrm{Nd_3Ga_5SiO_{14}}$ в достаточно больших магнитных полях. Видно, что при высоких температурах наблюдается квадратичная зависимость поляризации от поля, определяемая восприимчивостью α_2, причем в полях вдоль a- и b-осей поляризация имеет разный знак, $P_a(H_a) \approx -P_a(H_b)$ в полном соответствии с выражением (1) (рис. 2). Однако, с понижением температуры квадратичная зависимость нарушается и превращается в квзилинейную, а величина $|P_a(H_a)|$ заметно превосходит $P_a(H_b)$. В другой геометрии (рис. 3), когда поле ориентировано под углом 45° от оси c к биссектрисе угла между a и b осями ($H_{a45^\circ b45^\circ c}$), в поведении поляризации проявляются те же самые особенности, т.е. квадратичная зависимость от поля $P_a \sim \alpha_1 H^2$ при высоких температурах, которая переходит к квазилинейной зависимости в сильных полях и низких температурах.

На рисунке 4 приведены сводные зависимости экспериментально определенного начального наклона $dP_a/d(H^2)$ от обратной температуры для разных

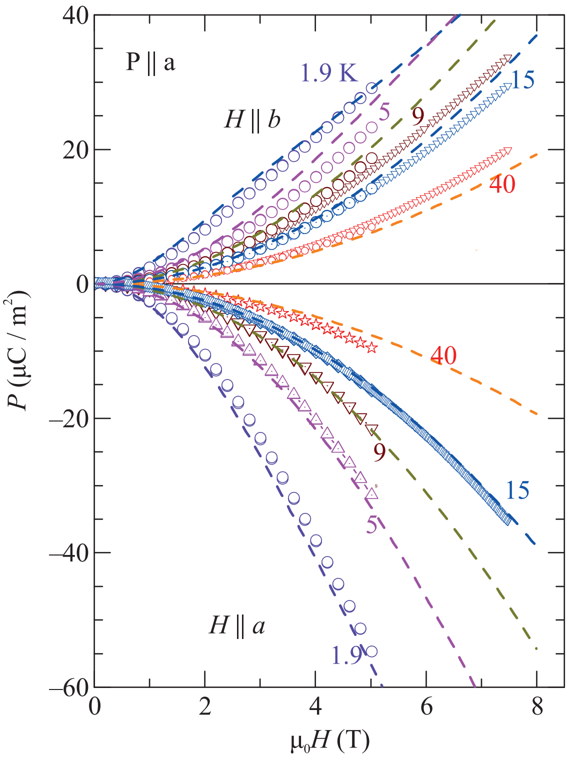

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости поляризации вдоль оси a от поля при намагничивании вдоль осей a и b при разных температурах и измерениях в сверхпроводящих соленоидах установок СКВИД-магнитометра (до 5 Тл) и криокулера (до 8 Тл). Символы – эксперимент, пунктирные линии – теория

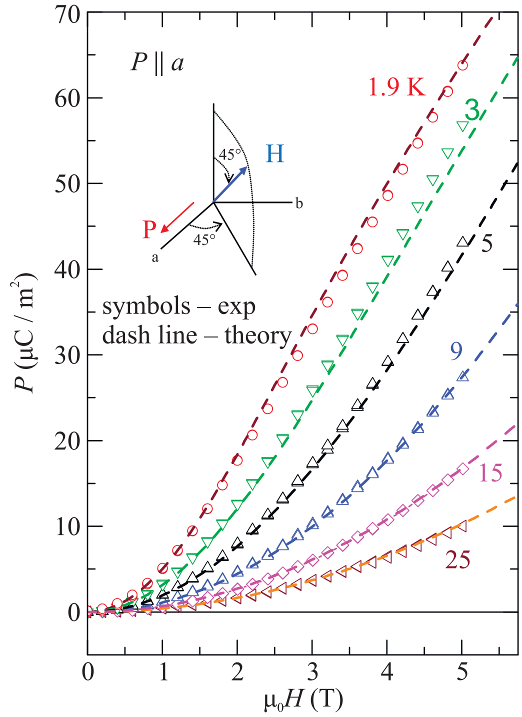

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости поляризации вдоль оси a от поля при намагничивании под углом 45° между осью c и биссектрисой угла между a и b осями (вставка поясняет геометрию эксперимента). Символы – эксперимент, пунктирные линии – расчет

компонент поляризации и расчетные кривые (см. ниже). Заметим, что согласно формуле (1) между магнитоэлектрическими восприимчивостями и значениями производных имеются следующие соотношения: $\alpha_2 = dP_a/dH_a^2 = -dP_a/d(H_b^2)$ (в эксперименте эти производные оказались немного различающимися (рис. 4)), $\alpha_1 = 2\sqrt{2}dP_a/dH^2$ (в геометрии $\mathrm{H}_{a45^\circ b45^\circ c}$).

Поляризация вдоль тригональной оси c должна возникать, начиная с членов чевертой степени по полю, и определяется выражением [32]:

$$P_z = \alpha_3 H_x H_z (H_x^2 - 3H_y^2) + \ldots \qquad (2)$$

При вращении магнитного поля в плоскости ac P_z будет меняться как $H^4 \sin^2\theta \sin 2\theta$. На рисунке 5a показаны результаты измерения угловой зависимости поляризации в поле 1.3 Тл при 4.2 K и аппроксимирующая их расчетная кривая, которые демонстрируют хорошее согласие. Анализ полевых зависимостей индуцируемой вдоль оси c поляризации в функции от H^2 и H^4 при $\theta = \pm 60°$ показывает, что последняя зависимость в слабых полях до 1.35 Тл гораздо лучше описывает P_z, чем H^2. При дальнейшем росте H полевая зависимость поляризации качественно меняется и становится квазилинейной, а величина достигает значений $\sim$250 мкКл/м^2 в 5 Тл при 1.9 K (рис. 5b), что сравнимо с поляризацией в ферро- и алюмоборатах. При низких полях поляризация сохраняет зависимость $P_z \sim H^4$ вплоть до 1.9 K, что позволяет по начальному наклону dP_z/dH^4 определить магнитоэлектрическую восприимчивость $\alpha_3 = 16/3\sqrt{3}dP_z/dH^4$, которая растет с понижением температуры приблизительно как $1/T^3$ (рис. 5c).

Полученные результаты показывают, что, хотя феноменологическое подход позволяет описать ряд наблюдаемых закономерностей поведения поляризации, с ростом H он не работает, что требует более углубленного анализа, учитывающего не только макроскопическую симметрию, но и особенности локальной анизотропии редкоземельного иона и его основного состояния в кристалле.

Теория и обсуждение результатов. Редкоземельные ионы Nd^{3+} в структуре лангасита занимают 3e позиции, локальная симметрия которых описывается точечной группой C_2, т.е. имеется ось симметрии второго порядка, лежащая вдоль 3-х кристалло-

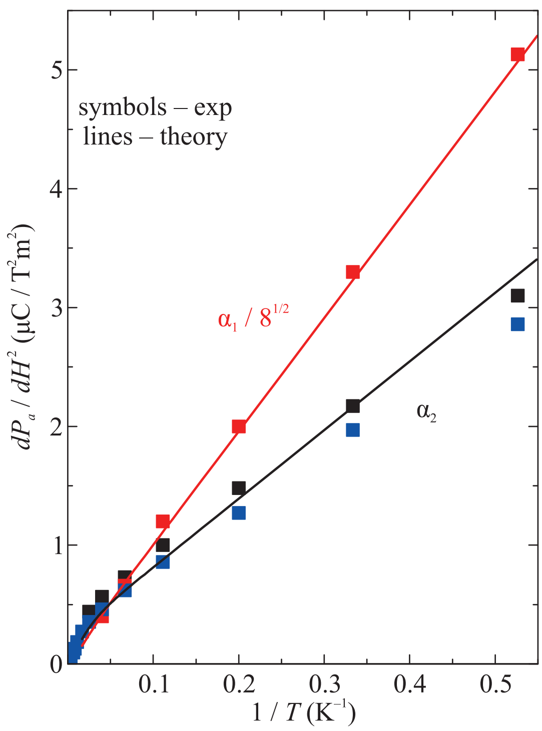

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурные зависимости квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостей α_1 и α_2, определяемых начальными наклонами $dP_a/d(H^2)$ в разных геометриях измерений: черные и синие символы из $P_a(H_a)$ и $P_a(H_b)$, соответственно, а красные – из $P_a(H_{c45^\circ a45^\circ b})$, сплошные линии – расчет

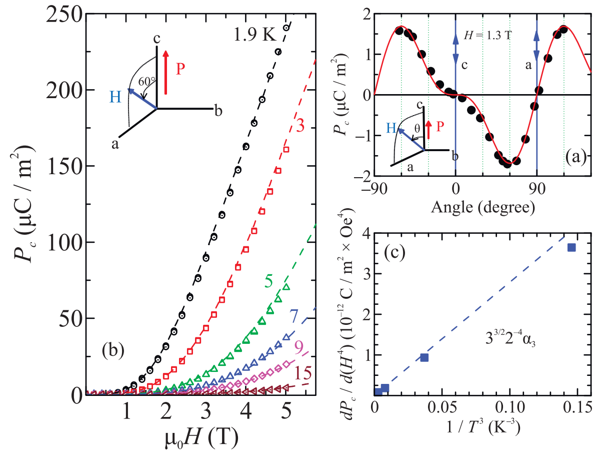

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Угловая зависимость поляризации вдоль оси c, измеренной при 4.2 K в $H = 1.3$ Тл при вращении магнитного поля в ac-плоскости. (b) – Зависимости поляризации вдоль оси c от магнитного поля, направленного под углом 60° от оси c в ac-плоскости при разных температурах (вставки на рис. (a) и (b) поясняют геометрию эксперимента). (c) – Зависимость производной dP_c/dH^4 от T^{-3}, характеризующей с точностью до геометрического фактора $3\sqrt{3}/16$ температурную зависимость магнитоэлектрической константы α_3. Символы – эксперимент, линии – теория

графических направлений $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $-(\mathbf{a}+\mathbf{b})$, совпадающих, соответственно, с тремя $i = 1,2,3$ осями второго порядка кристалла $C_2(i)$ расположенными в ab плоскости под углами $\pm120^\circ$ друг к другу.

Основной мультиплет $^4I_{9/2}$ крамерсовского иона Nd^{3+} в кристаллическом поле C_2 симметрии расщепляется на дублеты. Нижний крамерсовский дублет отделен большим энергетическим интервалом от следующего возбужденного дублета ($E_2 > 50\,\text{см}^{-1}$ [29]) и определяет при низких температурах основной вклад в магнитные и магнитоэлектрические свойства. Спин-гамильтониан основного крамерсовского дублета Nd^{3+} в локальной позиции $i = 1,2,3$ кроме обычного зеемановского взаимодействия $Hz = -\boldsymbol{\sigma}^{(i)}\hat{\mu}\mathbf{H}^{(i)}$, допускает магнитоэлектрическое взаимодействие вида

$$H_{ME}^{(i)} = -E_x^{(i)}(\lambda_{xxx}\sigma_x^{(i)}H_x^{(i)} + \lambda_{xyy}\sigma_y^{(i)}H_y^{(i)} +$$
$$+ \lambda_{xyz}\sigma_y^{(i)}H_z^{(i)} + \lambda_{xzy}\sigma_z^{(i)}H_y^{(i)}) - E_y^{(i)}(\lambda_{yyx}\sigma_y^{(i)}H_x^{(i)} +$$
$$+ \lambda_{yxy}\sigma_x^{(i)}H_y^{(i)} + \lambda_{yzx}\sigma_z^{(i)}H_x + \lambda_{yxz}\sigma_x^{(i)}H_z^{(i)}) -$$
$$- E_z^{(i)}(\lambda_{zyx}^{(i)}\sigma_y^{(i)}H_x^{(i)} + \lambda_{zxy}\sigma_x^{(i)}H_y^{(i)} +$$
$$+ \lambda_{zzx}\sigma_z^{(i)}H_x^{(i)} + \lambda_{zxz}\sigma_x^{(i)}H_z^{(i)}), \tag{3}$$

где $E_{x,y,z}^{(i)}$, $H_{x,y,z}^{(i)}$ и $\sigma_{x,y,z}^{(i)}$ – соответственно компоненты внешнего электрического поля, внешнего магнитного поля и матриц Паули основного дублета Nd^{3+} в локальной системе координат с осями $\mathbf{x}_i \| C_2(i)$, $\mathbf{z}_i \| C_3$ и $\mathbf{y}_i = [\mathbf{z}_i\mathbf{x}_i]$, λ_{xxx}, λ_{xyy}... – параметры магнитоэлектрического взаимодействия одинаковые для всех трех типов позиций. Происхождение такой магнитоэлектрической связи обусловлено примешиванием возбужденных состояний Nd^{3+} к его основному дублету во втором порядке теории возмущений перекрестных членов от зеемановского взаимодействия $\mu_B g_L \mathbf{JH}$ и взаимодействия эффективного дипольного момента $\mathbf{d}$ редкоземельного иона с электрическим полем $-\mathbf{dE}$ [30]. Дипольный момент может включать в себя как электронную составляющую, так и ионную, связанную с кислородным окружением [34].

Локальная электрическая поляризация $P_\alpha^{(i)} = -\partial\langle H_{ME}^{(i)}\rangle/\partial E_\alpha^{(i)}$ определяется средними значениями компонент матриц Паули, которые равны

$$\langle\boldsymbol{\sigma}^{(i)}\rangle \equiv \boldsymbol{\sigma}^{(i)} = \sigma_i \mathbf{h}_i/|\mathbf{h}_i|, \tag{4}$$

где $\sigma_i = th(h_i/k_BT)$, величины $\mathbf{h}_i = \hat{\mu}\mathbf{H}^{(i)} = \hat{\mu}\hat{A}_i\mathbf{H}$ представляют собой эффективные поля, а их удвоенный модуль $2h_i = 2[(\mu_{xx}H_{xi})^2 + (\mu_{yy}H_{yi} + + \mu_{yz}H_{zi})^2 + (\mu_{yz}H_{yi} + \mu_{zz}H_{zi})^2]^{1/2}$ определяет расщепление дублета в магнитном поле, которое в локальной $\mathbf{H}^{(i)}$ и кристаллографической $\mathbf{H}$ системах координат связаны матрицей $\hat{A}^{(i)} = \begin{pmatrix} \cos\alpha_i & \sin\alpha_i & 0 \\ -\sin\alpha_i & \cos\alpha_i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, где углы $\alpha_i = 0$, $\pm 120°$, а величина $\hat{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ 0 & \mu_{yz} & \mu_{zz} \end{pmatrix}$ представляет собой тензор магнитного момента (g-тензор) дублета в локальных осях, который определяет анизотропию расщепления дублета Nd^{3+} в разных позициях. Для нахождения компонент тензора $\hat{\mu}$ мы измерили кривые намагничивания вдоль осей a, b и c и угловые зависимости намагниченности в разных кристаллографических плоскостях и промоделировали соответствующие зависимости (рис. 6), используя выражение для суммарной намагниченности системы

$$\mathbf{M} = \frac{1}{3}N \sum_{i=1,2,3} \hat{\mu}\hat{A}_i\mathbf{h}_i\sigma_i/|\mathbf{h}_i| + \hat{\chi}^{VV}\mathbf{H}, \tag{5}$$

где первый член учитывает вклад основного дублета Nd^{3+}, а второй определяется небольшими ван-флековскими поправками, обусловленными возбужденными состояниями, которые определяют конечный наклон кривых намагничивания в квазинасыщенном состоянии, N – число ионов Nd. В результате были найдены компоненты тензора магнитного момента $\mu_{xx} = 0.92\,\mu_B$, $\mu_{yy} = 1.18\,\mu_B$, $\mu_{zz} = 1.39\,\mu_B$, $\mu_{yz} = 0.65\,\mu_B$ и $\chi^{VV}_{zz} = 3.5 \cdot 10^{-5}\,\text{см}^3/\text{г}$, $\chi^{VV}_{xx,yy} = = 1.9 \cdot 10^{-5}\,\text{см}^3/\text{г}$. Отметим, что наблюдаемая асимметрия угловых зависимостей намагниченности относительно осей b и c (рис. 6b) свидетельствует о том, что главные оси тензора $\hat{\mu}$ в bc плоскости не совпадают с кристаллографическими направлениями и существенным образом зависят от недиагональной компоненты μ_{yz}.

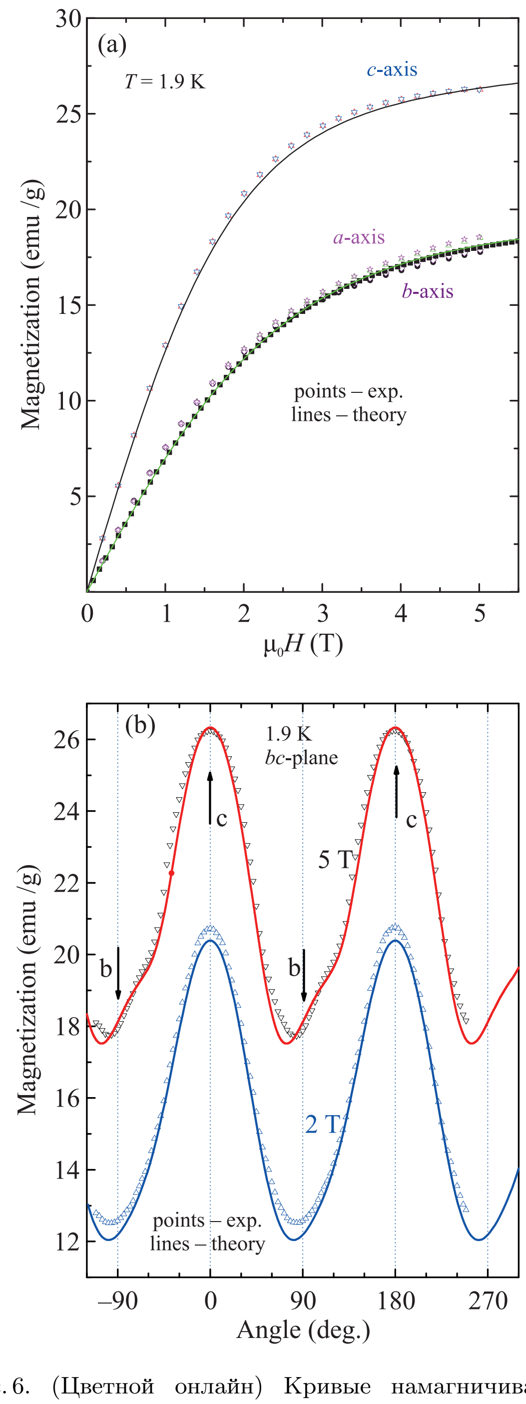

Рис. 6. (Цветной онлайн) Кривые намагничивания вдоль осей a, b и c (a) и угловые зависимости намагничивания в bc плоскости (b): точки – эксперимент, линии – расчет

Подставляя средние значения $\boldsymbol{\sigma}^{(i)}$ в выражения для локальных поляризаций $\mathbf{P}^{(i)}$, представим последние в виде

$$P_x^{(i)} = \chi_i[\Lambda_{xxx}H_{xi}^2 + \Lambda_{xyy}H_{yi}^2 + \Lambda_{xzz}H_{zi}^2 + \Lambda_{xyz}H_{yi}H_{zi}],$$
$$P_y^{(i)} = \chi_i[\Lambda_{yxy}H_{xi}H_{yi} + \Lambda_{yxz}H_{xi}H_{zi}],$$
$$P_z^{(i)} = \chi_i[\Lambda_{zxy}H_{xi}H_{yi} + \Lambda_{zxz}H_{xi}H_{zi}], \tag{6}$$

где величины $\chi_i = \sigma_i\mu_B/h_i$ имеют смысл локальных эффективных восприимчивостей основного дублета Nd^{3+} относительно эффективного поля h_i, а константы Λ_{ijk} $(i,j,k = x,y,z)$ определяются произведениями магнитоэлектрических параметров λ_{ijk} и компонентами тензора магнитного момента дублета $\Lambda_{ijk} = \lambda_{xxx}\mu_{xx}$, $\Lambda_{xyy} = \lambda_{xyy}\mu_{yy} + \lambda_{xzy}\mu_{yz}$ и т.д. Затем, переходя в (6) от компонент поля и поляризации в локальных осях к кристаллографической системе координат и суммируя по поляризации в трех различных позициях, получим следующие выражения для компонент поляризации всего кристалла

$$
\begin{aligned}
P_x = \chi[L_1 H_y H_z + L_2(H_x^2 - H_y^2)] + \\
+ L_3[\chi_{123} H_y H_z - \chi_{23}(-H_x H_z) + \\
+ L_4[\chi_{123}(H_x^2 - H_y^2) - \chi_{23}(-2H_x H_y)] + \\
+ \chi_{123}[L_5(H_x^2 + H_y^2) + L_6 H_z^2],
\end{aligned} \tag{7a}
$$

$$
\begin{aligned}
P_y = \chi[L_1(-H_x H_z) + L_2(-2H_x H_y)] + \\
+ L_3[-\chi_{123}(-H_x H_z) - \chi_{23} H_y H_z] + \\
+ L_4[-\chi_{123}(-2H_x H_y) - \chi_{23}(H_x^2 - H_y^2)] + \\
+ \chi_{23}[L_5(H_x^2 + H_y^2) + L_6 H_z^2],
\end{aligned} \tag{7b}
$$

$$
\begin{aligned}
P_z = L_7[\chi_{23} H_y H_z - \chi_{123}(-H_x H_z)] + \\
+ L_8[\chi_{23}(H_x^2 - H_y^2) - \chi_{123}(-2H_x H_y)]
\end{aligned} \tag{7c}
$$

где $L_1 = \frac{1}{2}(\Lambda_{xyz} - \Lambda_{yxz})N$, $L_2 = \frac{1}{4}(\Lambda_{xxx} - \Lambda_{xyy} - \Lambda_{yxy})N$, $L_3 = \frac{1}{4}(\Lambda_{xyz} - \Lambda_{yxz})N$, $L_4 = \frac{1}{8}(\Lambda_{xxx} - \Lambda_{xyy} - \Lambda_{yxy})N$, $L_5 = \frac{1}{4}(\Lambda_{xxx} - \Lambda_{xyy})N$, $L_6 = \frac{1}{2}\Lambda_{xzz}N$, $L_7 = \frac{1}{2}\Lambda_{zxz}N$, $L_8 = \frac{1}{4}\Lambda_{zxy}N$, а величины

$$
\begin{aligned}
\chi = (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)/3, \\
\chi_{123} = (2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3)/3, \\
\chi_{23} = (\chi_2 - \chi_3)/\sqrt{3}
\end{aligned} \tag{8}
$$

представляют собой симметризованные комбинации локальных эффективных восприимчивостей основного дублета Nd^{3+}, которые преобразуются по неприводимым представлениям пространственной группы лангаситов $P321$ с $k = 0$, в частности, χ преобразуется по единичному представлению Γ_1, а χ_{123} и χ_{23} – как компоненты двумерного представления Γ_3 этой группы (см. табл. 1). Учитывая, что в формулах (7) произведения величин χ, χ_{123} и χ_{23} с квадратичными комбинациями компонент магнитного поля $H_i H_j$, приведенные в табл. 1, также преобразуются по неприводимым представлениям группы $P321$, выражения (7) для поляризации можно рассматривать как феноменологические, т.е. построенные из симметрийных соображений. Например, для компоненты P_z, преобразующейся по одномерному представлению Γ_2, имеются две комбинации величин χ_{123} и χ_{23} с $H_i H_j$, относящихся к этому же представлению: $\chi_{23} H_y H_z - \chi_{123}(-H_x H_z)$ и $\chi_{23}(H_x^2 - H_y^2) - \chi_{123}(-2H_x H_y)$, которым пропорциональна поляризация P_z согласно (7c). Компоненты поляризации в базисной плоскости, P_x и P_y, преобразующиеся по двумерному представлению Γ_3, определяются двенадцатью инвариантами (по шесть для P_x и P_y), которые, однако, имеют только шесть независимых констант $L_{1,\ldots 6}$ (7a, b). Отметим, что в отличие от обычного симметрийного феноменологического подхода здесь используются инварианты с сильной нелинейной зависимостью от магнитного поля и температуры, определяемой локальными эффективными восприимчивостями Nd^{3+}, что позволяет ограничиться конечным (восемь) числом актуальных феноменологических магнитоэлектрических констант L_i для описания поляризации в широком интервале полей и температур.

Раскладывая локальные эффективные восприимчивости по полю при небольших расщеплениях основного дублета Nd^{3+} ($h_i \ll k_B T$), выражения (7) для поляризации можно представить с помощью квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{1,2}$ для P_x и P_y (1) и восприимчивости четвертого порядка по полю α_3 для P_z (2):

$$
\alpha_{1,2}(T) = [L_{1,2}\mu_B/k_B T + \alpha_{1,2}^{VV}(1 - \exp(-E_1/k_B T)]/Z(T), \tag{9a}
$$

$$
\begin{aligned}
\alpha_3(T) = [2L_8(\mu_{zz} + \mu_{yy})\mu_{yz} - \\
- \frac{1}{2}L_7(\mu_{xx}^2 - \mu_{yy}^2 - \mu_{yz}^2)]\mu_B/3(k_B T)^3]Z(T),
\end{aligned} \tag{9b}
$$

где в $\alpha_{1,2}$ добавлен небольшой ван-флековский магнитоэлектрический вклад от примешивания возбужденных состояний, сдвигающих "центр тяжести" нижнего дублета Nd^{3+}, и учтено температурное изменение заселенностей уровней основного мультиплета с помощью его статсуммы $Z(T) = \sum_{k=1,\ldots 5} \exp(-E_k/k_B T)]$.

Моделирование с помощью (9) наблюдаемых температурных зависимостей магнитоэлектрических восприимчивостей, характеризующих поляризацию в малых полях (рис. 4), позволяет определить константы $L_1 = 40.2$, $L_2 = -8.6$ мкКл/Тлм^2 и небольшие ван-флековские восприимчивости $\alpha_1^{VV} = 0.14$, $\alpha_2^{VV} = -0.23$ мкКл/м^{2}Тл^2, а также линейную комбинацию L_7 и L_8, входящую в $\alpha_3(T)$ (рис. 5c). Остальные константы L_i определяются из полевой зависимости поляризации при низких температурах и больших полях, когда ее поведение приближается к квазилинейному. В частности, для поля $H \| x$ и $H \| y$ локальные намагниченности ионов в позициях 2 и 3 одинаковы и $\chi_{23} = 0$, что упрощает выражения для P_x:

$$
\begin{aligned}
P_x(H_x) = [\chi L_2 + \chi_{123}(L_4 + L_5)]H_x^2, \\
P_x(H_y) = [-\chi L_2 + \chi_{123}(-L_4 + L_5)]H_y^2.
\end{aligned} \tag{10}
$$

Таблица 1. Неприводимые представления пространственной группы лангаситов $P321$ ($k=0$) и трансформационные свойства векторов магнитного поля $\mathbf{H}$, поляризации $\mathbf{P}$ и симметризованных комбинаций χ, χ_{123}, χ_{23} локальных эффективных восприимчивостей $\chi_i(H)$ ионов Nd^{3+} в $3e$ позициях

	$E^{*)}$	C_3	2_x	H_i	2-й порядок $H_i\ H_j$	4-й порядок	χ, χ_{123}, χ_{23}	Неприводимые комбинации χ, χ_{123}, χ_{23} и H_iH_j	P_i
Γ_1	1	1	1		$H_x^2+H_y^2$, H_z^2	H^4, $(3H_x^2-H_y^2)H_yH_z$	χ		
Γ_2	1	1	-1	H_z		$(H_x^2-3H_y^2)H_xH_z$		$\chi_{23}H_yH_z-\chi_{123}(-H_xH_z)$ $\chi_{23}(H_x^2H_y^2)-\chi_{123}(-2H_xH_y)$	P_z
Γ_3	1	R	$\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$	H_z	$\begin{pmatrix}H_yH_z\\ -H_xH_z\end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix}H_x^2-H_y^2\\ -2H_xH_y\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}(H_x^2-H_y^2)^2-(2H_xH_y)^2\\ 4H_xH_y(H_x^2-H_y^2)\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\chi_{123}\\ \chi_{23}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\chi_{123}(H_x^2-H_y^2)-\chi_{23}(-2H_xH_y)\\ -\chi_{123}(-2H_xH_y)-\chi_{23}(H_x^2-H_y^2)\end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix}\chi_{123}H_yH_z-\chi_{23}(-H_xH_z)\\ -\chi_{123}(-H_xH_z)-\chi_{23}H_yH_z\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}P_x\\ P_y\end{pmatrix}$

$^{*)}$E, C_3, 2_x – генераторы группы.

При небольших полях, когда отсутствует насыщение магнитных моментов, величина $\chi_{123} \to 0$ и P_x одинакова по величине и противоположна по знаку для H вдоль x и y осей, в полном согласии с экспериментом (рис. 2). Однако с понижением температуры и увеличением магнитного поля, приводящих к появления второго вклада в поляризацию, пропорционального χ_{123}, поляризация в полях вдоль x и y осей становится несимметричной. Асимметрия определяется как разной комбинацией соответствующих магнитоэлектрических констант $\pm L_4 + L_5$, так и различием χ_{123} для этих направлений поля из-за локальной анизотропии намагниченностей ионов Nd^{3+}. Моделирование полевых и температурных зависимостей P_x позволили описать эксперимент в этой геометрии (рис. 2) и определить $L_4 = -19.3$, $L_5 = -0.4$ мкКл/Тлм^2. Далее, используя найденные константы $L_{1,2,4,5}$, из моделирования поляризации P_x в геометрии магнитного поля $H_{a45^\circ b45^\circ c}$ (рис. 3) были определены $L_3 = -102.7$, $L_6 = -45.0$ мкКл/Тлм^2. Из низкотемпературных зависимостей поляризации P_z в поле, лежащем в плоскости ac под углом 60° к c-оси, найдена вторая независимая комбинация констант L_7 и L_8 и определены их значения: $L_7 = 500$ и $L_8 = 60$ мкКл/Тлм^2.

Таким образом, получены значения всех восьми основных феноменологических магнитоэлектрических констант L_i, которые описывают поведение трех компонент поляризации $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ в широком интервале температур и магнитных полей произвольной ориентации. Проведенные нами измерения поляризации в других геометриях эксперимента, в частности, P_y компоненты в поле, лежащем вдоль биссектрис углов между a и b осями, a и c осями, показали в целом хорошее соответствие с рассчитанными полевым зависимостям поляризации для найденных магнитоэлектрических констант L_i.

Заключение. В результате проведенных исследований монокристаллов парамагнетика $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ с нецентросимметричной структурой лангасита впервые обнаружена индуцированная магнитным полем электрическая поляризация. Она, наблюдается как в базисной плоскости, так и вдоль оси третьего порядка, и сильно зависит от температуры, а также величины и ориентации магнитного поля. В слабых полях поляризация в базисной плоскости проявляется, начиная с квадратичных по полю членов, и описывается двумя магнитоэлектрическими восприимчивостями, α_1 и α_2, а вдоль тригональной оси она возникает, начиная только с членов четвертого порядка, $\sim H^4$. Однако в сильных полях при насыщении магнитных моментов Nd зависимость поляризации от поля становится квазилинейной для всех кристаллографических направлений.

Для описания наблюдаемых магнитоэлектрических эффектов предложен спин-гамильтониан, учитывающий магнитоэлектрическую связь, допускаемую локальной симметрией ионов Nd^{3+} в кристаллическом поле. На его основе рассчитана макроскопическая поляризация, с учетом неэквивалентных вкладов от трех различных позиций ионов Nd^{3+}, которые определяются их локальными эффективными восприимчивостями, зависящими от поля и температуры. Показано, что поляризацию можно также описать феноменологически, если использовать нелинейные по полю инварианты, которые включают симметризованные комбинации локальных восприимчивостей ионов Nd^{3+}, преобразующихся по неприводимым представлениям группы $P321$. Оба подхода используют одинаковое количество (восемь) актуальных магнитоэлектрических констант, которые были найдены из описания поляризации в широком интервале полей и температур.

Низкая симметрия окружения ионов Nd^{3+} определяет наличие квадратичной по полю локальной электрической поляризации, причем для всех кристаллографических направлений в отличие, например, от редкоземельных ортоалюминатов, где высокая (D3) симметрия позиций R-ионов запрещает появление поляризации вдоль тригональной оси. Этим можно объяснить высокое значение поляризации вдоль тригональной оси в $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ при низких температурах в области насыщения магнитных моментов Nd. Эти и другие особенности поведения индуцированной магнитным полем поляризации будут проявляться и в других подобных нецентросимметричных системах с низкосимметричными позициями магнитных ионов.

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант # 22-42-05004).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, and Z. Ren, Adv. Phys. **64**, 519 (2015).
2. Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications, ed. by J. Wang, CRC Press Talor & Frencis Group, Boca Raton, London, N.Y. (2017), 387 p.
3. N. A. Spaldin, Proc. R. Soc. A **476**, 20190542 (2020).
4. M. M. Vopson, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **40**, 223 (2014).
5. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, УФН **182**, 593 (2012).
6. H. Schmid, Ferroelectrics **252**, 41 (2001).
7. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **83**, 180417(R) (2011).
8. R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **81**, 220402 (2010).
9. A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev, N. V. Kostyuchenko, A. I. Popov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, A. P. Pyatakov, and A. K. Zvezdin, Phys. Rev. B **89**, 014418 (2014).
10. В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. А. Мухин, Письма в ЖЭТФ **105**(7), 430 (2017).
11. B. V. Mill, A. V. Butashin, G. G. Khodzhabagyan, E. L. Belokoneva, N. V. Belov, Dokl. Akad. Nauk USSR **264**, 1395 (1982).
12. B. V. Mill and Yu. V. Pisarevsky, Proc. IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA (2000), p. 133.
13. А. А. Каминский, Б. В. Милль, С. Э. Саркисов, *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов*, Наука, М. (1986), с. 197.
14. H. Lan, F. Liang, Zh. Lin, H. Yu, H. Zhang, and J. Wang, International Journal of Optics **2017**, 2980274, (2017).
15. V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. S. Prokhorov, and B. V. Mill, Solid State Phenomena **152–153**, 299 (2009).
16. K. Marty, P. Bordet, V. Simonet, M. Loire, R. Ballou, C. Darie, J. Kljun, P. Bonville, O. Isnard, P. Lejay, B. Zawilsi, and C. Simon, Phys. Rev. B **81**, 054416 (2010).
17. K. Marty, V. Simonet, E. Ressouche, R. Ballou, P. Lejay, and P. Bordet, Phys. Rev. Lett. **101**, 247201 (2008).
18. H. D. Zhou, L. L. Lumata, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, E. S. Choi, N. S. Dalal, J. Lu, Y. J. Jo, L. Balicas, J. S. Brooks, and C. R. Wiebe, Chem. Mater. **21**, 156 (2009).
19. N. Lee, Y. J. Choi, and S. W. Cheong, Appl. Phys. Lett. **104**, 1 (2014).
20. H. Narita, Y. Tokunaga, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, and Y. Takahashi, Phys. Rev. B **94**, 094433 (2016).
21. A. Y. Tikhanovskii, V. Yu. Ivanov, A. M. Kuzmenko, A. M. Balbashov, Z. Wang, V. Skumryev, and A. A. Mukhin, Phys. Rev. B **105**, 104424 (2022).
22. P. Bordet, I. Gelard, K. Marty, A. Ibanez, J. Robert, V. Simonet, B. Canals, R. Ballou, and P. Lejay, J. Phys. Condens. Matter **18**, 5147 (2006).
23. H. D. Zhou, B. W. Vogt, J. A. Janik, Y. J. Jo, L. Balicas, Y. Qiu, J. R. D. Copley, J. S. Gardner, and C. R. Wiebe, Phys. Rev. Lett. **99**, 1 (2007).
24. A. Zorko, F. Bert, P. Mendels, P. Bordet, P. Lejay, and J. Robert, Phys. Rev. Lett. **100**, 147201 (2008).
25. V. Simonet, R. Ballou, J. Robert, B. Canals, F. Hippert, P. Bordet, P. Lejay, P. Fouquet, J. Ollivier, and D. Braithwaite, Phys. Rev. Lett. **100**, 1 (2008).
26. J. Robert, V. Simonet, B. Canals, R. Ballou, P. Bordet, P. Lejay, and A. Stunault, Phys. Rev. Lett. **96**, 197205 (2006).
27. H. D. Zhou, C. R. Wiebe, Y.-J. Jo, L. Balicas, R. R. Urbano, L. L. Lumata, J. S. Brooks, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, Y. Qiu, J. R. D. Copley, and J. S. Gardner, Phys. Rev. Lett. **102**, 067203 (2009).
28. A. Zorko, F. Bert, P. Mendels, K. Marty, and P. Bordet, Phys. Rev. Lett. **104**, 3 (2010).
29. X. S. Xu, T. V. Brinzari, S. McGill, H. D. Zhou, C. R. Wiebe, and J. L. Musfeldt, Phys. Rev. Lett. **103**, 267402 (2009).
30. L. Weymann, L. Bergen, Th. Kain, A. Pimenov, A. Shuvaev, E. Constable, D. Szaller, A. Pimenov, B. V. Mill, A. M. Kuzmenko, V. Yu. Ivanov,

N. V. Kostyuchenko, A. I. Popov, A. K. Zvezdin, A. A. Mukhin, and M. Mostovoy, Npj Quantum Mater. **5**, 61 (2020).

31. A. Yu. Tikhanovskii, V. Yu. Ivanov, A. M. Kuzmenko, E. Constable, A. Pimenov, and A. A. Mukhin, Phys. Rev. B **110**, 014409 (2024).
32. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, А. В. Кувардин, Е. А. Попова, Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
33. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев А. П. Пятаков, С. С. Кротов, К. И. Камилов, В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, А. К. Звездин, А. М. Кузьменко, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим, В. Л. Темеров, ФНТ **36**, 640 (2010).
34. A. I. Popov, D. I. Plokhov, and A. K. Zvezdin, Phys. Rev. B **87**, 024413 (2013).