

## Магнитные и сегнетоэлектрические свойства обменно-фрустрированных мультиферроиков $(\text{Ni}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{V}_2\text{O}_8$ ( $\text{T}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$ )

А. А. Мухин<sup>1)</sup>, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. С. Прохоров, А. А. Пронин, С. Н. Барило<sup>+</sup>, Г. Л. Бычков<sup>+</sup>,  
С. В. Ширяев<sup>+</sup>

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>+</sup> Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 29 декабря 2009 г.

Исследовано влияние замещения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  на магнитные, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства монокристаллов ванадатов  $(\text{Ni}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{V}_2\text{O}_8$ . Обнаружено, что при малых уровнях замещения ( $x \leq 0.1$ ) как магнитными, так и немагнитными ионами стабилизируется сегнетоэлектрическое состояние с циклоидальной магнитной структурой, область существования которого расширяется в сторону низких температур до 3 К для  $\text{Zn}^{2+}$  и ниже 1.8 К для  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  за счет подавления низкотемпературной слабоферромагнитной фазы. В то же время при больших концентрациях Co и Mn сегнетоэлектрическая фаза полностью исчезает. Исследовано влияние магнитных полей на магнитные и сегнетоэлектрические состояния. Показано, что магнитное поле вдоль оси  $c$  подавляет сегнетоэлектрическое состояние, в то время как намагничивание вдоль оси антиферромагнетизма (ось  $a$ ) вызывает возвратный фазовый переход от параэлектрической слабоферромагнитной структуры к сегнетоэлектрической. Построены соответствующие  $H$ - $T$  фазовые диаграммы.

**Введение.** В последнее время растет интерес к веществам, в которых сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения (мультиферроики) и соответствующие магнитные и электрические параметры порядка связаны между собой [1–4].

Особенно большой резонанс вызвало обнаружение в последние годы новых классов мультиферроиков, в частности, редкоземельных манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu-Y}$ ) [5–8], ванадата никеля  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  [9] и др., в которых сегнетоэлектричество имеет несобственный характер и возникает в определенных модулированных магнитных структурах [10]. Общей чертой таких мультиферроиков является конкуренция (фрустрация) обменных взаимодействий, которая приводит к образованию нецентросимметричных спиральных магнитных структур, в том числе циклоидального типа, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Электрическая поляризация в них возникает благодаря неоднородному магнитоэлектрическому взаимодействию, которое приводит к появлению поляризации  $\mathbf{P} \sim \mathbf{e}_{ij}[\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j]$  при неколлинеарном расположении соседних спинов, где  $\mathbf{e}_{ij}$  – вектор, соединяющий спины  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_j$  [11–13] (обратное взаимодействие Дзялошинского). Вектор поляризации для такой магнитной структуры оказывается напрямую связанным с плоскостью вращения

спинов в циклоиде, задаваемой ее нормалью  $\mathbf{n}$ , и волновым вектором магнитной структуры  $\mathbf{k}$ :  $\mathbf{P} \sim [\mathbf{nk}]$  [12], что приводит к более сильному проявлению магнитоэлектрической связи, чем в известных ранее сегнетомагнетиках [14].

Соединения  $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \dots$ ) имеют орторомбическую кристаллическую структуру (пространственная группа  $Cmca$ ) [15]. Магнитные ионы  $\text{M}^{2+}$  образуют так называемую “лестницу Кагоме”, то есть октаэдры  $\text{MO}_6$  располагаются в зигзагообразно изогнутых слоях, отделенных немагнитными ионами  $\text{V}^{5+}$ . В отличие от идеальной решетки Кагоме, состоящей из эквивалентных треугольников, ионы  $\text{M}^{2+}$  занимают две неэквивалентные позиции, называемые “перекрестно-узловыми” (cross-tie) – M1 и “хребтовыми” (spine) – M2. Такое понижение симметрии ослабляет геометрическую фрустрацию и приводит к образованию структур с различными типами дальнего магнитного порядка и богатым  $H$ - $T$  фазовым диаграммам. Так, в  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  при понижении температуры ниже точки Нееля  $T_N = 9.1$  К возникает несоразмерная синусоидально модулированная антиферромагнитная структура ( $HTI$ , согласно обозначениям [9]) с волновым вектором  $\mathbf{k} = (\delta, 0, 0)$ , в которой магнитные моменты ионов  $\text{Ni}^{2+}$  лежат вдоль кристаллографической оси  $a$ . Затем, при  $T_{FE} = 6.3$  К реализуется спиральная (циклоидальная) несоразмерная антиферромаг-

<sup>1)</sup> e-mail: mukhin@ran.gpi.ru

нитная структура ( $LTI$  по [9]), в которой спины вращаются в  $ab$  плоскости и далее, при  $T_C = 4.0$  К, возникает параэлектрическая соразмерная скошенная к оси с антиферромагнитная структура ( $C$ ), которая, в свою очередь, в районе  $2.0$  К претерпевает незначительные изменения, переходя в фазу  $C'$  [9, 16]. Главная интрига, обусловившая повышенный интерес к данному соединению, заключалась в том, что  $LTI$  фаза оказалась сегнетоэлектрической ( $\mathbf{P} \parallel \mathbf{b}$ -оси), что позволило отнести  $Ni_3V_2O_8$  к классу мультиферроиков. В ряде работ [9, 16–18] были исследованы магнитные свойства этого соединения, изучено влияние магнитного поля на магнитные и сегнетоэлектрические фазы и построены  $H-T$  фазовые диаграммы.

$Co_3V_2O_8$  также испытывает ряд спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходов [19–21]. Ниже  $T_N = 11.3$  К, как и в случае с  $Ni_3V_2O_8$ , устанавливается несоразмерная синусоидально модулированная антиферромагнитная структура. Ниже  $8.0$  К структура превращается в соразмерную с  $\delta = 0.5$ . От  $\approx 7.0$  до  $6.1$  К, по данным разных авторов, происходит от одного до трех фазовых переходов, конечным итогом которых является образование сильно анизотропной ферромагнитной фазы с легким направлением намагничивания вдоль оси  $a$ . В то же время, ни спонтанной, ни индуцированной магнитным полем электрической поляризации в  $Co_3V_2O_8$  обнаружено не было, что связано с отсутствием в данном соединении спиральных несоразмерных структур.

Столь разное поведение ванадатов с различными магнитными ионами делает интересным исследование замещенных соединений  $(Ni_{1-x}Co_x)_3V_2O_8$  с различной степенью замещения. Подобные магнитные и нейтронографические исследования уже проводились в работе Кьюреси и др. [22] для  $x = 0.27, 0.52$  и  $0.76$ . Оказалось, что все эти соединения испытывают лишь по одному фазовому переходу в точках Нееля, составляющих  $8.1, 7.5$  и  $5.5$  К, соответственно, для приведенных выше значений  $x$ , а возникающая антиферромагнитная структура является модулированной, описываемой волновым вектором  $\mathbf{k} = (\delta, 0, 0)$  с  $\delta = 0.372, 0.491$  и  $0.52$  для  $x = 0.27, 0.52$  и  $0.76$ , соответственно. Таким образом, введение достаточно большого количества кобальта приводит к подавлению большинства магнитных фаз. Поэтому наибольший интерес представляют соединения с небольшими добавками кобальта ( $x < 0.1$ ). Некоторые результаты магнитных измерений в замещенном кобальтом никелевом ванадате с малым  $x$  опубликованы в работе [23]. Данные по влиянию замещения никеля другими изовалентными элементами в литературе отсут-

ствуют. В данной работе представлены результаты исследования магнитных и диэлектрических (в том числе сегнетоэлектрических) свойств монокристаллов ванадатов никеля, замещенных кобальтом, марганцем и цинком. Предварительные результаты наших исследований приведены в [24, 25].

**Методика выращивания кристаллов и эксперимента.** Монокристаллы твердых растворов  $(Ni_{1-x}Co_x)_3V_2O_8$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве  $BaO-V_2O_5$ . Карбонат бария  $BaCO_3$  и окислы  $NiO$  и  $V_2O_5$  тщательно перемешивали в оптимальном мольном соотношении  $1:1:1.5$ . Коэффициент распределения кобальта в замещенных составах равнялся  $1.25$ . Исходную смесь помещали в тигель из высокоплотного  $Al_2O_3$ . Затем печь с тиглем нагревали на воздухе со скоростью  $150^\circ C/ч$  до  $900^\circ C$ , выдерживали при этой температуре восемь часов для декарбонизации шихты, а затем темпе-

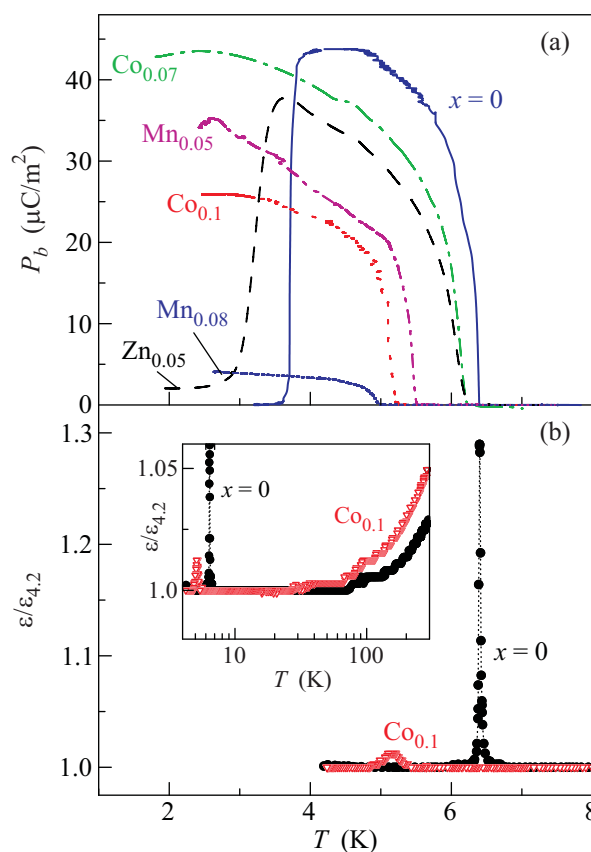


Рис.1. Температурные зависимости: (а) электрической поляризации ванадатов  $(Ni_{1-x}T_x)_3V_2O_8$  (легирующий элемент и его концентрация указаны рядом с кривыми), (б) приведенной диэлектрической проницаемости  $Ni_3V_2O_8$  и  $(Ni_{0.9}Co_{0.1})_3V_2O_8$  в области низких температур (на вставке – в температурном интервале  $4-300$  К)

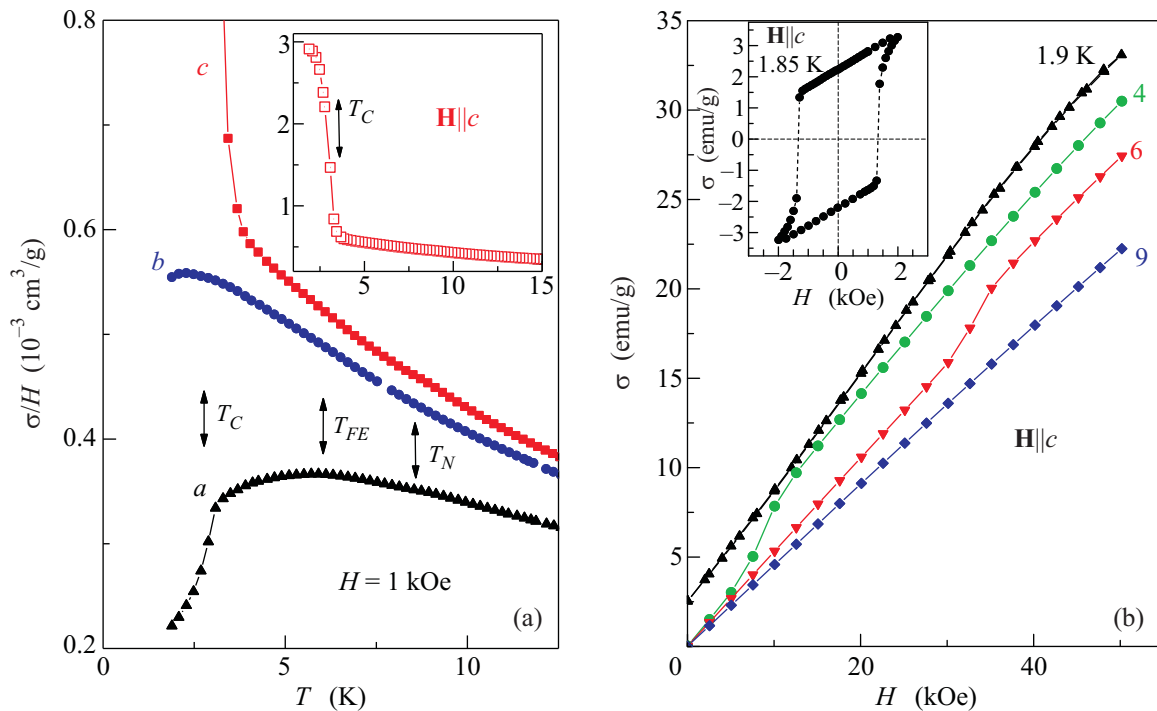


Рис.2. (а) Температурные зависимости восприимчивости  $\chi = \sigma/H$ , измеренной в поле 1 кЭ в различных кристаллографических направлениях, соединения  $(\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{V}_2\text{O}_8$ . Стрелками обозначены температуры Нееля ( $T_N$ ), перехода в сегнетоэлектрическую фазу ( $T_{FE}$ ) и в скошенное антиферромагнитное состояние ( $T_C$ ). На вставке – поведение  $\sigma/H$  при  $H||c$  в уменьшенном масштабе. (б) Кривые намагничивания кристалла  $(\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{V}_2\text{O}_8$  вдоль оси  $c$ . На вставке – петля гистерезиса при  $H||c$ ,  $T = 1.85$  К

ратуру поднимали до  $1200^\circ\text{C}$  со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$  для полного плавления смеси. После гомогенизации раствора-расплава в течение 4 ч температуру в печи снижали со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $900^\circ\text{C}$ . Затем тигель быстро извлекали из установки и сливали остаток раствора-расплава. Далее монокристаллы с тиглем возвращали в печь, которую охлаждали до комнатной температуры со скоростью  $50^\circ\text{C}/\text{ч}$ .

Кристаллы представляли собой пластинки ромбической формы толщиной  $\leq 1$  мм с осями  $a$  и  $c$ , параллельными диагоналям ромба, и наиболее развитой плоскостью, перпендикулярной оси  $b$ . Площадь поверхности пластинок достигала нескольких десятков  $\text{мм}^2$ . Состав соединений контролировался рентгенофлуоресцентным анализом. Магнитные измерения производились в полях до 50 кЭ в температурном интервале 1.8–300 К на СКВИД-магнитометре фирмы Quantum Design (MPMS-5). Температурные зависимости диэлектрической восприимчивости измерялись на частотах до 100 кГц с помощью автоматизированного LCR-метра. Электрическая поляризация в полях электромагнита до 14 кЭ и сверхпроводящего соленоида до 50 кЭ измерялась пирозлектрическим методом с помощью электрометрических вольтметров В7-40 или Keithley Model 6517А.

**Экспериментальные результаты.** На рис.1а приведены температурные зависимости электрической поляризации  $P(T)$  чистого и замещенных ванадатов никеля, измеренной после предварительного охлаждения образцов в электрическом поле. Как следует из рисунка, поведение поляризации в чистом ванадате никеля качественно согласуется с опубликованными в [9] данными. В замещенных соединениях величина  $T_{FE}$  уменьшается по сравнению с чистым ванадате никеля, причем тем сильнее, чем больше значение  $x$ , а величина поляризации имеет тенденцию к уменьшению. Заметим, что величина поляризации зависит от поля, в котором охлаждался образец, причем, если в чистом  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  величина поляризации быстро выходит на насыщение, то в замещенных соединениях зависимость поляризации от электрического поля становится более пологой. При больших значениях  $x$  (экспериментально измерялись  $x = 0.36$  для Со и  $0.15$  для Мн) поляризация полностью исчезает. В то же время, в отличие от  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , в слабо замещенных Со и Мн ванадатах поляризация не исчезает при понижении температуры вплоть до 1.8 К. Таким образом, сегнетоэлектрическое состояние в легированных небольшими добавками кобальта и марганца соединениях является бо-

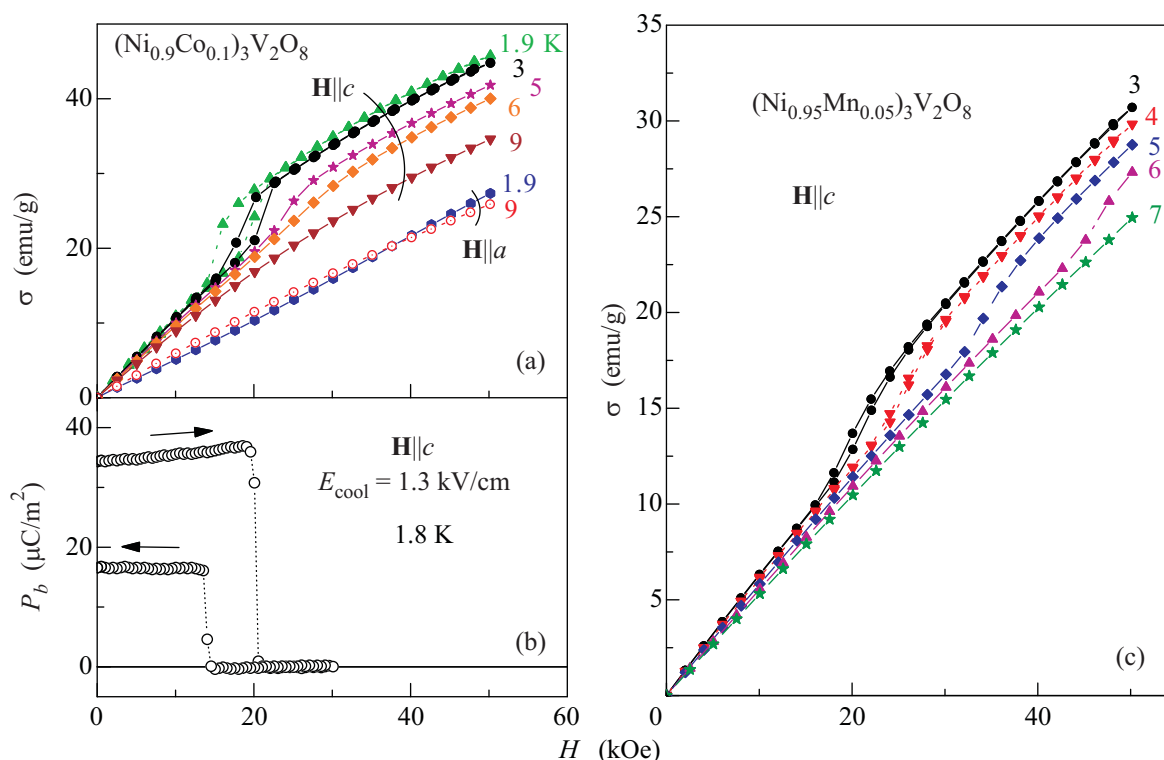


Рис.3. (а) Кривые намагничивания  $(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_3\text{V}_2\text{O}_8$  вдоль осей  $a$  и  $c$ ; (б) зависимости поляризации вдоль оси  $b$  от магнитного поля  $H \parallel c$ ; (с) кривые намагничивания  $(\text{Ni}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_3\text{V}_2\text{O}_8$  при  $H \parallel c$

лее стабильным, чем в чистом ванадате никеля, что проявляется также в исчезновении спонтанного перехода в слабоферромагнитное состояние, что следует из наших магнитных измерений. Магнитное поле  $H \parallel a$  также не вызывает перехода в скошенное состояние.

На рис.1б приведены температурные зависимости измеренной на частоте 10 кГц относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  чистого  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  и легированного  $(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_3\text{V}_2\text{O}_8$  соединений (из-за неправильной геометрической формы пластинок и наличия сколов точно рассчитать абсолютное значение  $\epsilon$  затруднительно, но, по оценкам, оно составляет  $\sim 10$ , что согласуется с данными [17]). Как видно из рисунка,  $\epsilon$  незначительно уменьшается с понижением от комнатной температуры, затем остается приблизительно постоянной вплоть до области магнитного упорядочения. В области низких температур  $\epsilon$  испытывает всплеск ( $\lambda$ -аномалию). В случае  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  этот всплеск наблюдается при  $T = 6.1 \text{ K}$ , то есть при температуре перехода в спиральную (циклоидальную) сегнетоэлектрическую фазу. Амплитуда этого всплеска составляет  $\approx 28\%$ , а ширина  $\sim 0.1 \text{ K}$ , что свидетельствует о высоком качестве и однородности образца. Для соединения  $(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_3\text{V}_2\text{O}_8$

всплеск, наблюдаемый при  $T = 5.2 \text{ K}$ , гораздо более слабый и размытый, что вызвано нарушением идеальной решетки при замещении Ni на Co.

В замещенном цинком соединении  $(\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{V}_2\text{O}_8$  так же, как и в чистом ванадате никеля, поляризация практически исчезает (в пределах погрешности эксперимента) при понижении температуры, однако при более низких температурах ( $\sim 3 \text{ K}$ ), чем в  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (рис.1а). Исследование температурных зависимостей намагниченности (рис. 2а) и петель гистерезиса (вставка на рис.2б) вдоль оси  $c$  показали, что переход в низкотемпературное параэлектрическое состояние в легированном цинком ванадате никеля, как и в чистом  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , сопровождается появлением небольшой спонтанной намагниченности, то есть эта структура является скошенной антиферромагнитной. Таким образом, при малом уровне замещения цинком последовательность фазовых переходов в замещенных соединениях сохраняется, однако область существования  $LTI$  фазы расширяется в область низких температур. Можно ожидать, что при больших степенях замещения цинком переход в параэлектрическое состояние при низких температурах будет подавлен, так же как и при замещении никеля кобальтом и марганцем.

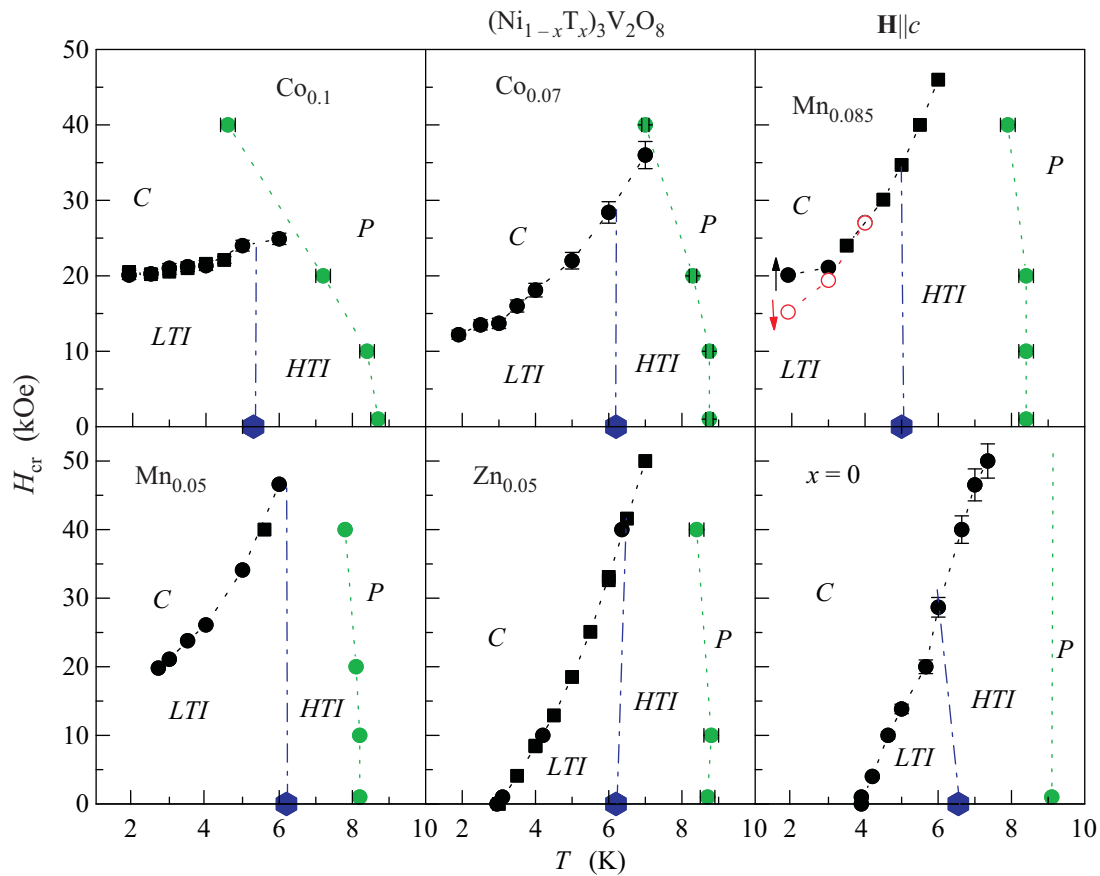


Рис.4.  $H$ – $T$ -фазовые диаграммы чистого ванадата никеля и замещенных составов  $(\text{Ni}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{V}_2\text{O}_8$  при  $H||c$ . Обозначения фаз:  $P$  – парамагнитная,  $HTI$  – “высокотемпературная” несоразмерная коллинеарная антиферромагнитная,  $LTI$  – “низкотемпературная” сегнетоэлектрическая спиральная антиферромагнитная,  $C$  – скошенная антиферромагнитная

В области существования спиральных сегнетоэлектрических фаз во всех ванадатах никеля магнитное поле вдоль оси  $c$  индуцирует переход в скошенное состояние, сопровождаемый увеличением намагниченности и разрушением электрической поляризации (рис.2b и 3). Критическое магнитное поле, вызывающее такой переход, для замещенных ванадатов при  $T \sim 2\text{K}$  составляет около  $20\text{кЭ}$  и увеличивается с ростом температуры. Построены фазовые диаграммы для всех слабо замещенных ванадатов при  $H||c$  (рис.4), из которых следует, что сегнетоэлектрическое состояние в замещенных ванадатах является более стабильным, чем в чистом ванадате никеля. Каких-либо аномалий на магнитных характеристиках при переходе в фазу  $C'$  мы не обнаружили, поэтому на рисунке ее не выделяем.

В соединении  $(\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.36})_3\text{V}_2\text{O}_8$ , согласно магнитным измерениям (рис.5a), наблюдается один спонтанный магнитный фазовый переход в точку Нееля  $T_N = 7.8\text{K}$ , что находится в разумном согласии с данными [22]. Кривые намагничивания

обладают заметной анизотропией, при этом минимальная намагниченность наблюдается вдоль оси  $b$ , а максимальная – вдоль оси  $c$  (рис.5b). В полях  $\sim 20$ – $30\text{кЭ}$  вдоль оси  $c$  происходит плавный переход в слабо ферромагнитное состояние, обладающее уже весьма заметной намагниченностью  $\sim 45\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$  (получено из экстраполяции зависимости  $\sigma(H)$  к  $H = 0$ ), существенно превосходящей намагниченность ванадатов с малым уровнем легирования. Электрической поляризации в данном соединении не обнаружено. Аналогично, в согласии с литературными данными, наши измерения показали отсутствие электрической поляризации и в чистом ванадате кобальта.

Проведенные из наших измерений оценки параметров закона Кюри-Вейсса дали отрицательные значения парамагнитных температур Кюри и увеличение их анизотропии по мере увеличения содержания кобальта, а также увеличение эффективных магнитных моментов, приходящихся на один магнитоактивный ион. Для всех соединений, в том числе чистого

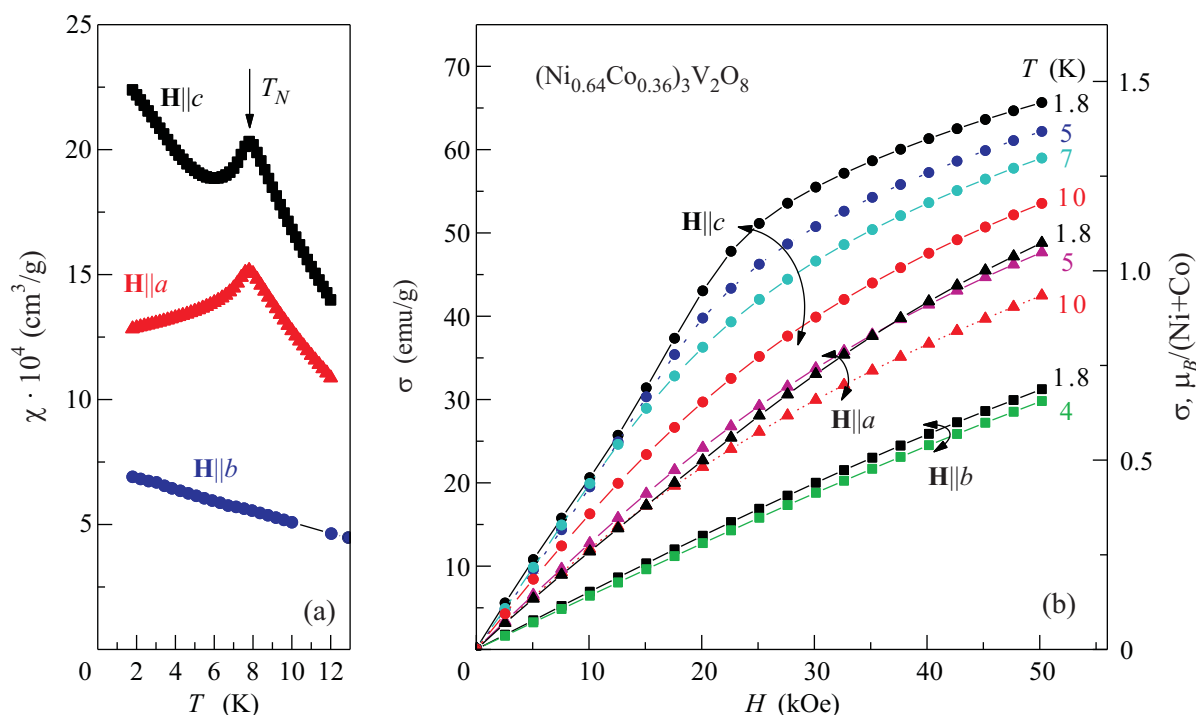


Рис.5. Температурные зависимости восприимчивости, измеренные в поле  $H = 1$  кЭ (а) и кривые намагничивания (б) для соединения  $(\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.36})_3\text{V}_2\text{O}_8$ , измеренные вдоль трех кристаллографических направлений

ванадата никеля, эффективный момент больше теоретически рассчитанного значения только спинового момента ( $S = 1$  для иона  $\text{Ni}^{2+}$  и  $S = 3/2$  для  $\text{Co}^{2+}$ ), что свидетельствует о вкладе орбитального момента и находится в согласии с имеющимися литературными данными.

Согласно нейтронографическим данным [10], в  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  в  $HTI$  фазе магнитные моменты ионов  $\text{Ni}^{2+}$  лежат вдоль кристаллографической оси  $a$ , а в фазе  $LTl$  они вращаются в плоскости  $ab$ , что и приводит к возникновению электрической поляризации вдоль оси  $b$ . При переходе в скошенные  $C$  и  $C'$  фазы моменты слегка наклоняются к оси  $c$  в плоскости  $ac$ , и электрическая поляризация исчезает. Однако в магнитном поле вдоль оси антиферромагнетизма (ось  $a$ ) возникает неустойчивость данной магнитной структуры, как при спин-флоп-переходе, но система переходит при этом не в опрокинутое состояние, а возвращается в циклоидальную сегнетоэлектрическую фазу  $LTl$ . Такой переход наблюдался экспериментально как в чистом ванадате никеля (рис.6), так и в легированном цинком соединении (рис.7а,б). По аномалиям на полевых зависимостях намагниченности и поляризации построены зависимости  $H_{cr}^a(T)$  (рис.8). Хотя этот переход с восстановлением поляризации уже наблюдался экспериментально в чистом  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  [9], соответствующая ему линия на фазовых диаграммах

$H_{cr}^a(T)$  нанесена не была, поэтому построенная нами зависимость уточняет фазовую диаграмму  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  при  $H||a$ , предложенную в работах [9,16]. Можно ожидать, что при больших магнитных полях будет наблюдаться переход в спин-флоп антиферромагнитное состояние с  $P = 0$ , как это происходит, например, в  $\text{MnWO}_4$  [26]. По-видимому, именно такой переход наблюдался в работе [18] в полях около 90 кЭ.

**Обсуждение результатов и заключение.** В слабо замещенных соединениях  $(\text{Ni}_{1-x}\text{T}_x)_3\text{V}_2\text{O}_8$  неполярная и полярная структуры, по нашему мнению, аналогичны таковым в чистом ванадате никеля, однако спиральная структура в замещенных кобальтом и марганцем соединениях сохраняется вплоть до самых низких температур. Последнее обстоятельство является несколько неожиданным, поскольку дополнительная энергия анизотропии, вносимая такими сильно анизотропными ионами, как  $\text{Co}^{2+}$ , должна, наоборот, подавлять спиральную структуру. Тот факт, что этого не происходит, указывает на то, что в балансе различных вкладов в энергию системы слабо замещенных составов превалирует такое изменение обменных взаимодействий, которое делает спиральную структуру  $LTl$  более выгодной, чем антиферромагнитная скошенная фаза  $C$ .

Как показано в работе [16], в чистом никелевом ванадате важную роль в формировании магнитных

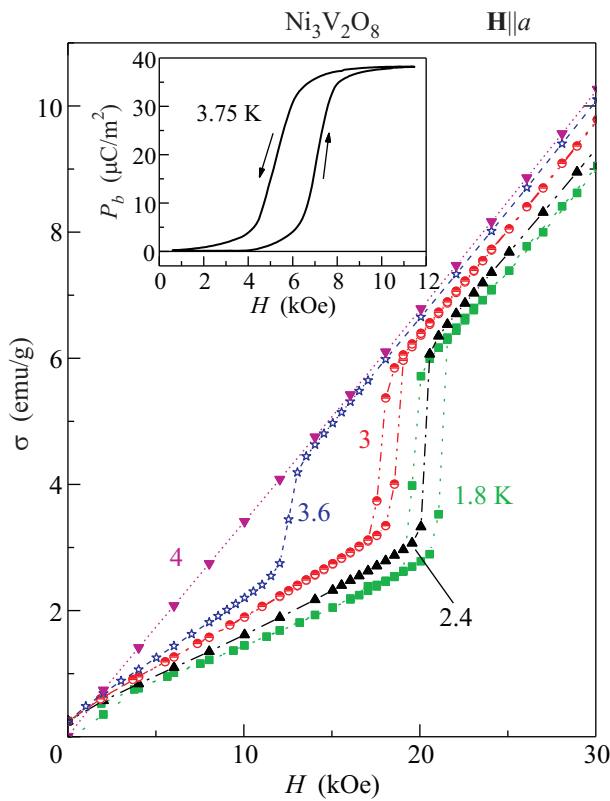


Рис.6. Кривые намагничивания  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  вдоль оси  $a$  при низких температурах ( $T \leq T_C$ ). На вставке зависимость поляризации от магнитного поля при  $H||a$ ,  $T = 3.75$  K

структур играет соотношение между энергией анизотропии ( $K$ ) и конкурирующим обменным взаимодействием спинов  $\text{Ni}^{2+}$  вдоль цепочек по оси  $a$ , включающим обмен между ближайшими ( $J_1 < 0$ ) и следующими за ближайшими ( $J_2 > 0$ ) соседями. При этом наблюдаемая последовательность фазовых переходов  $P \rightarrow HTI \rightarrow LTI \rightarrow C$  реализуется в достаточно узком интервале значений  $K$  и  $J_{1,2}$ . Поэтому даже в слабо легированной системе эта картина может легко измениться, что мы и наблюдали. Причем для всех типов замещений низкотемпературная фаза  $C$  либо исчезала (магнитные ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), либо смещалась в сторону низких температур (немагнитные ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ). Такой близкий характер воздействия магнитных и немагнитных легирующих ионов, общей чертой которых является больший, чем у  $\text{Ni}^{2+}$ , ионный радиус, может свидетельствовать о том, что вызываемые ими изменения кристаллической решетки и длин обменных связей  $\text{Ni-O-Ni}$  оказывают более существенные эффекты, чем индивидуальные магнитные свойства легирующих ионов (например, анизотропия) при их малых концентрациях. С этим мо-

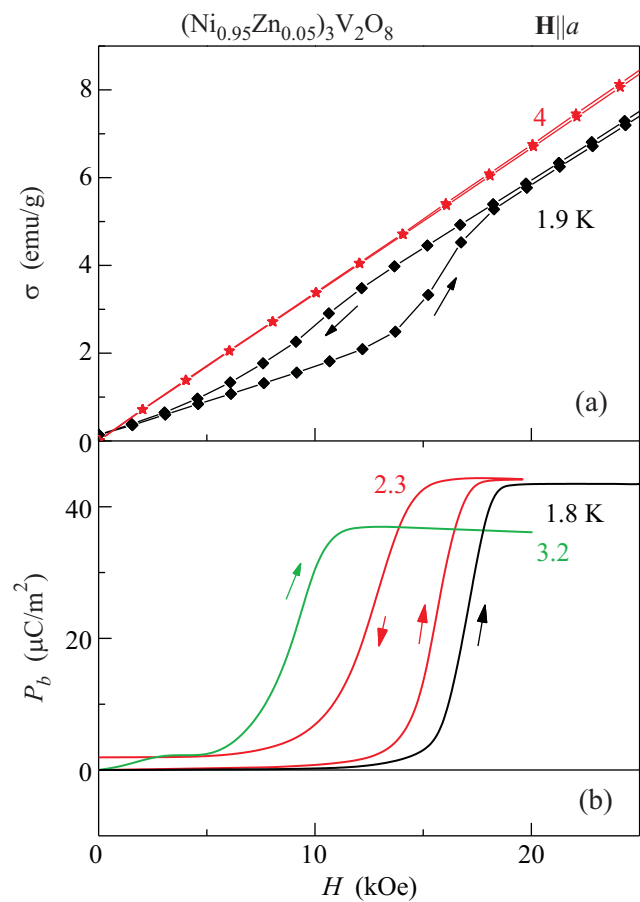


Рис.7. (а) Кривые намагничивания; (б) зависимости поляризации вдоль оси  $b$  от магнитного поля при  $H||c$  в области низких температур в  $(\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_3\text{V}_2\text{O}_8$

жет быть связано изменение обменных констант  $J_{1,2}$  в цепочках и стабилизация спиральной фазы  $LTI$ .

При большей степени замещения вносимая ионами  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$  сильная анизотропия подавляет спиральную магнитную структуру, и во всей области существования дальнего магнитного порядка реализуется коллинеарная несоразмерная параэлектрическая структура.

Количественный анализ изменения обменных взаимодействий при легировании ванадата никеля изовалентными  $3d$  элементами, приводящего к изменениям магнитных структур и сегнетоэлектрических свойств, затруднителен из-за наличия двух неэквивалентных позиций ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в кристаллической решетке и отсутствия данных о том, какая позиция является предпочтительной для заполнения при легировании.

Итак, тонкий баланс обменных взаимодействий, приводящий к существованию определенных типов магнитных и сегнетоэлектрических структур, мо-

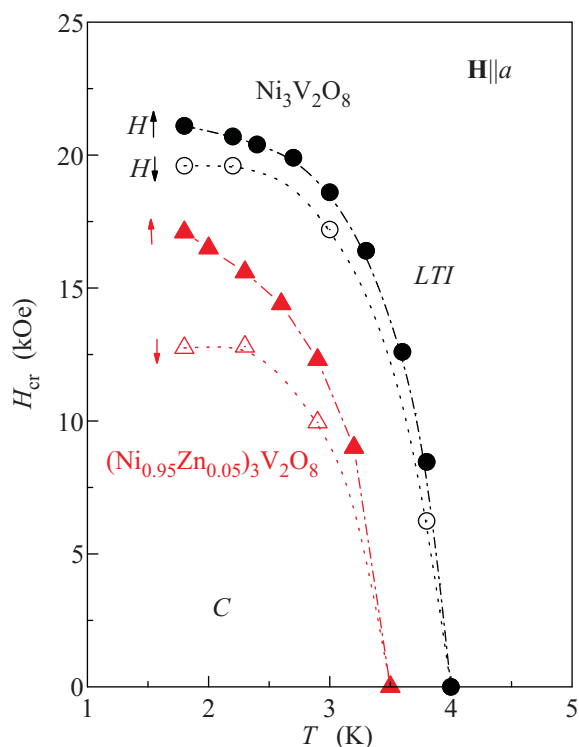


Рис.8. Температурные зависимости критического магнитного поля, вызывающего переход из слабоферромагнитного параэлектрического в циклоидальное сегнетоэлектрическое состояние ( $C \rightarrow LTI$ ) в  $Ni_3V_2O_8$  и  $(Ni_{0.95}Zn_{0.05})_3V_2O_8$  при росте и убывании поля  $H \parallel a$

жет быть легко нарушен при изовалентном замещении никеля другими переходными металлами, такими как кобальт, марганец, цинк, что приводит к существенной трансформации магнитных структур и областей существования сегнетоэлектрического порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # Бел\_а-08-02-90060 и # 09-02-01355-а) и БРФФИ (гранты # Ф08Р-177 и # Ф09К-017).

1. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
2. Y. Tokura, Science **312**, 1481 (2006).
3. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).

4. D. Khomskii, J. Magn. Magn. Mater. **306**, 1 (2006).
5. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., Nature **426**, 55 (2003).
6. T. Goto, T. Kimura, G. Lawes et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 257201 (2004); T. Kimura, G. Lawes, T. Goto et al., Phys. Rev. B **71**, 224425 (2005).
7. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 22 (2005).
8. V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, V. D. Travkin et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, e130 (2006).
9. G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 087205 (2005).
10. M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 087206 (2005).
11. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
12. M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006).
13. I. A. Sergienko and E. Dagotto, Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
14. Г. А. Смоленский, И. Б. Чупис, УФН **137**, 415 (1982).
15. V. Kiryukhin, Y. J. Kim, K. J. Thomas et al., Phys. Rev. B **63**, 144418 (2001).
16. M. Kenzelmann, A. B. Harris, A. Aharony et al., Phys. Rev. B **74**, 014429 (2006).
17. R. P. Chaudhury, F. Yen, C. R. dela Cruz et al., Phys. Rev. B **75**, 012407 (2007).
18. N. R. Wilson, O. A. Petrenko, and G. Balakrishnan, J. Phys.: Condens. Mat. **19**, 145257 (2007).
19. R. Szymczak, M. Baran, R. Diduszko et al., Phys. Rev. B **73**, 094425 (2006).
20. Y. Chen, J. W. Lynn, Q. Huang et al., Phys. Rev. B **74**, 014430 (2006).
21. Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Soda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 034706 (2007).
22. N. Qureshi, H. Fuess, H. Ehrenberg et al., Phys. Rev. B **74**, 212407 (2006).
23. H. Szymczak, M. Baran, R. Szymczak et al., Acta Phys. Pol. A **111**, 71 (2007).
24. В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, А. М. Кузьменко и др., Труды ОДРО-11, Лоо, 16–21 сентября 2008 г., т. 2, с. 16–19.
25. В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, А. М. Кузьменко и др., Тезисы ИТ-35, Черногоровка, 29 сентября – 2 октября 2009 г., с. 135–136.
26. K. Taniguchi, N. Abe, H. Sagayama et al., Phys. Rev. B **77**, 064408 (2008).