

# Магнитные и магнитоэлектрические свойства замещенных гексаферритов М-типа $TSc_xFe_{12-x}O_{19}$ ( $T = Ba, Sr$ )

А. М. Балбашов, В. Ю. Иванов<sup>+</sup>, А. А. Мухин<sup>+1)</sup>, Л. Д. Исакова\*, Ю. Ф. Попов<sup>×</sup>, Г. П. Воробьев<sup>×</sup>,  
М. Е. Ворончихина

Московский энергетический институт, 105835 Москва, Россия

<sup>+</sup>Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

\*Научный центр волоконной оптики РАН, 119333 Москва, Россия

<sup>×</sup>МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 января 2015 г.

После переработки 4 марта 2015 г.

Выращены монокристаллы замещенных гексаферритов М-типа системы  $BaSc_xFe_{12-x}O_{19}$  и системы  $SrSc_xFe_{12-x}O_{19}$  ( $x = 1.3-1.7$ ). Изучены их анизотропные магнитные и магнитоэлектрические свойства при температурах 2–360 К и магнитных полях до 200 кЭ. Во всех исследованных составах при понижении температуры обнаружен спонтанный переход из коллинеарной ферримагнитной одноосной фазы в конусную структуру, температура которого с повышением концентрации Sc растет вплоть до комнатной. В магнитных полях, приложенных как параллельно, так и перпендикулярно оси  $c$ , имеют место подавление конусной фазы и переход в коллинеарную ферримагнитную структуру. Построены  $H-T$ -фазовые диаграммы. В конусных магнитных структурах обнаружена индуцированная магнитным полем электрическая поляризация (более 40 мкКл/м<sup>2</sup> при 4 К), геометрия наблюдения которой соответствует механизму обратного взаимодействия Дзялошинского–Мория (спинового тока). Обнаружена более высокая стабильность полярного состояния по отношению к магнитным полям (более 50 кЭ) и температурам (до 100 К) по сравнению с предыдущими исследованиями Ва-системы. Продемонстрированы возможности контроля хиральности конусной структуры, определяющей знак поляризации, что важно с практической точки зрения.

DOI: 10.7868/S0370274X15070139

**1. Введение.** В последние годы повышенное внимание вызывают мультиферроики нового типа, в которых электрическая поляризация индуцируется при образовании неколлинеарных (нецентросимметричных) магнитных структур, а магнитоэлектрические эффекты сильнее, чем в традиционных мультиферроиках с собственным типом сегнетоэлектрического упорядочения [1–4]. Особый интерес среди них представляют гексаферриты, поскольку электрическая поляризация и магнитоэлектрические эффекты в них наблюдаются при более высоких, чем у большинства мультиферроиков, температурах вплоть до комнатных [5–9]. Гексаферриты обладают довольно сложными кристаллическими структурами, содержащими большое число магнитных ионов, которые можно представить в виде той или иной комбинации шпинельных и гексагональных блоков, чередующихся вдоль гексагональной оси  $c$  [10]. Су-

ществует несколько типов структур гексаферритов: М, Y, X, Z, W, U и т.д. Простейшим из них является М-тип, описываемый формулой  $TFe_{12}O_{19}$ , где  $T$  – двухвалентный элемент. Исходные гексаферриты М-типа ( $T = Ba, Sr, Pb$ ) являются одноосными ферримагнетиками с намагниченностью при низких температурах  $\sim 20$  мВ на формульную единицу, которые обладают довольно высокой температурой магнитного упорядочения ( $\sim 400$  °С) и достаточно большой магнитной анизотропией при комнатной температуре, что обеспечило им очень широкое применение при создании постоянных магнитов и в радиотехнике. С целью изменения магнитных характеристик было синтезировано большое количество гексаферритов с теми или иными замещениями базисных элементов. С точки зрения существования магнитоэлектрических эффектов интерес представляют замещения, приводящие к конкуренции обменных взаимодействий и возникновению конусных магнитных структур, поскольку именно для таких структур бы-

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

ли обнаружены электрическая поляризация и магнитоэлектрические эффекты в гексаферритах Y- и Z-типов [5–9]. Что касается гексаферритов M-типа, то в них конусные магнитные структуры были найдены сравнительно давно в замещенных составах  $\text{BaSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  [11] и  $\text{BaTi}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  [12, 13]. Однако электрическая поляризация, индуцированная магнитным полем, наблюдалась только недавно для  $\text{BaSc}_{1.6}\text{Mg}_y\text{Fe}_{10.4-y}\text{O}_{19}$  [14] (небольшое количество магния,  $y \sim 0.05$ , вводилось для повышения электросопротивления).

Цель данной работы состояла в поиске новых составов гексаферритов M-типа, обладающих магнитоэлектрическими свойствами, выращивании монокристаллов и детальном исследовании их структурных и физических (магнитных, магнитоэлектрических) свойств.

**2. Методика эксперимента.** Монокристаллы замещенных скандием гексаферритов  $\text{BaSc}_x\text{Mg}_y\text{Fe}_{12-x-y}\text{O}_{19}$  ( $x = 1.3-1.7$ ) и  $\text{SrSc}_x\text{Mg}_y\text{Fe}_{12-x-y}\text{O}_{19}$  ( $x = 1.4-1.7$ ) выращивались методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом на установках зонной плавки УРН-2-ЗП [15] в кислороде под давлением до 60 атм. Технологические особенности выращивания гексаферритов подробно изложены в работе [16]. По аналогии с работой [14] для увеличения электросопротивления кристаллов мы вводили  $y \sim 0.05$  ат. % магния.

Диагностика образцов производилась с помощью дифракционных методов (рентгенофазовый анализ и метод Лауэ) и электронной микроскопии. Определение химического состава кристаллов было проведено методом рентгеновского энергодисперсионного анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 5910-LV (JEOL) с аналитической системой AZtecENERGY (Oxford Instruments). Следует отметить, что содержание магния в исследуемых кристаллах было ниже предела определения этого элемента. Поэтому экспериментально определенные составы приводятся нами без учета его содержания. Чтобы выявить возможность фазового расслоения в кристаллах с образованием, помимо M-ферритов, фаз других составов, анализ поперечных сечений кристаллов проводился в режиме отраженных электронов в Z-контрасте. Рентгенографическое исследование образцов выполнялось на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (BRUKER) на линии излучения  $\text{CuK}_\alpha$ . Обработка полученных рентгенограмм и фазовый анализ образцов были проведены по комплексу программ EVA. Для уточнения параметров элементарных яче-

ек соединений использовался программный комплекс TOPAS 4.2.

Магнитные свойства исследовались как в статических магнитных полях (на вибрационном магнитометре до 14 кЭ в температурном интервале 4.2–360 К и на СКВИД-магнитометре (Quantum Design) до 5 Т при температурах от 2 до 400 К), так и в импульсных полях до 200 кЭ при температурах от 4.2 до 300 К. Электрическая поляризация измерялась на дисках или пластинках, вырезанных перпендикулярно оси роста кристаллов (ось  $c$  при этом лежала в плоскости образцов), толщиной  $\sim 1$  мм и площадью поперечного сечения от 10 до 30 мм<sup>2</sup> посредством прямого измерения заряда либо интегрирования пиротока при изменении магнитного поля в электромагните или сверхпроводящем соленоиде СКВИД-магнитометра. На плоскопараллельные поверхности образцов наносилась серебряная паста. Кристалл предварительно поляризовался путем охлаждения в магнитном поле  $\sim 1-2$  кЭ от комнатной до гелиевых температур при электрическом напряжении  $\sim 50-200$  В ( $E \sim (1-2)$  кВ/см), приложенном в направлении, перпендикулярном оси  $c$  и магнитному полю. При измерении в электромагните магнитное поле, будучи перпендикулярным направлению измерения, могло вращаться в плоскости, проходящей через ось  $c$ .

**3. Состав и микроструктура кристаллов.** Параметры элементарной ячейки (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ ) и состав некоторых образцов приведены в таблице. Катионные составы образцов с точностью до  $\pm 0.05$  соответствовали их стехиометрии по загрузке. Было установлено, что монокристаллы хорошего качества могут быть выращены при давлении кислорода  $p_{\text{O}_2} > 30$  атм. Так, в случае стронций-скандиевых ферритов в кристалле  $\text{SrSc}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ , выращенном при  $p_{\text{O}_2} = 15$  атм., помимо M-феррита, была найдена примесная фаза состава  $\text{Fe}_{1.54}\text{Sc}_{0.46}\text{O}_3$ . Ее рефлексы удалось проиндексировать в гексагональной ячейке с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.104(5)$  Å,  $c = 13.86(5)$  Å (пространственная группа  $R3c$ ). Таким образом, примесная фаза является твердым раствором  $\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  со структурой гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В барий-скандиевом феррите, выращенном на воздухе, наблюдалось микроструктурное расслоение с образованием областей M-гексаферритов с разным содержанием скандия и фазы состава  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ .

Монокристаллы, выращенные в оптимальных условиях, либо являлись однофазными, либо содержали на своих периферийных участках незначительное (менее 1–2 %) количество примесей фаз другого состава. Именно такие кристаллы исполь-

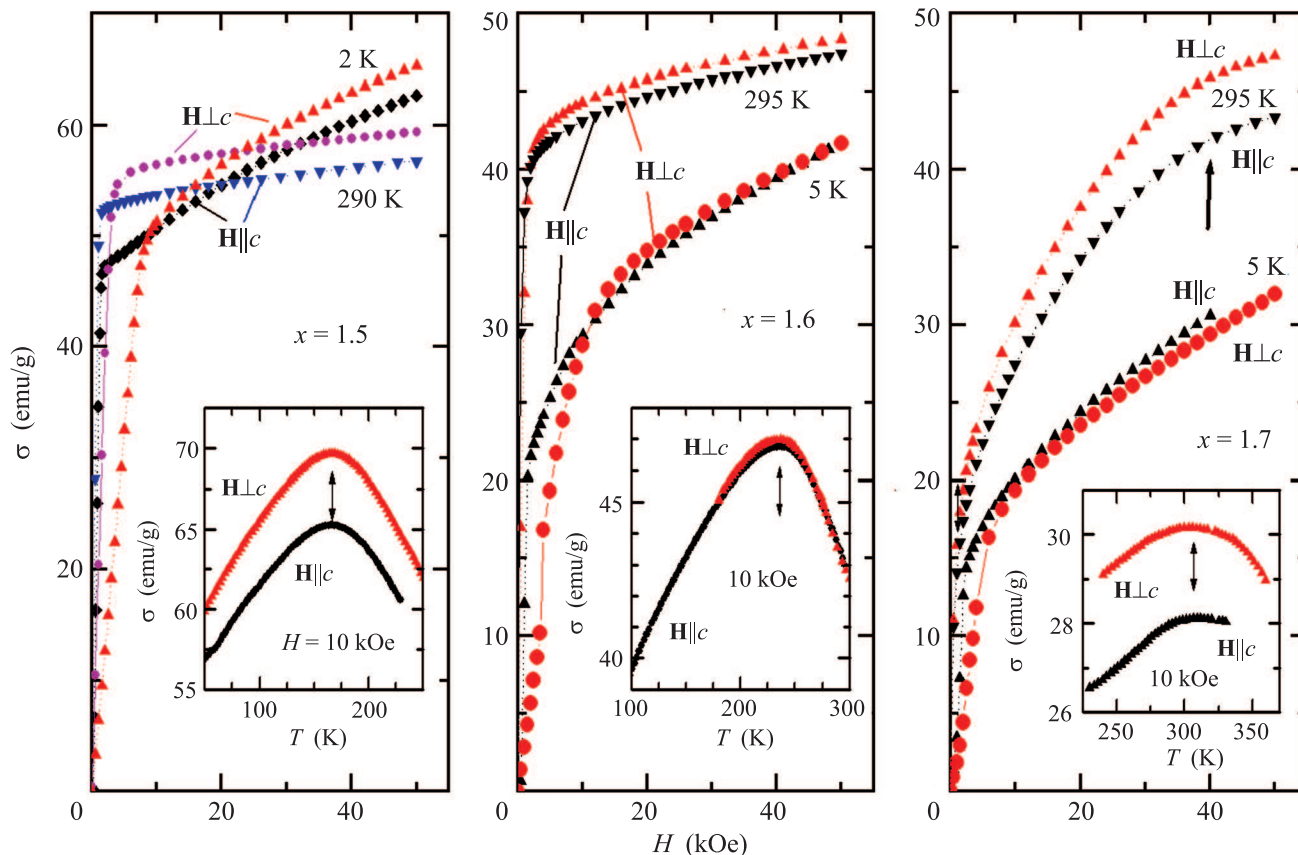


Рис. 1. Кривые намагничивания монокристаллов  $\text{BaSc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.95-x}\text{O}_{19}$  параллельно и перпендикулярно оси  $c$  при гелиевых и комнатной температурах. На вставках – температурные зависимости намагниченности, измеренные в поле 10 кЭ. Стрелкой на зависимости  $\sigma(H)$  для  $x = 1.7$  отмечен индуцированный полем переход из конусной в коллинеарную ферримагнитную структуру, а стрелками на зависимостях  $\sigma(T)$  – максимумы, соответствующие спонтанным переходам между конусной и коллинеарной ферримагнитной структурами

зависели для магнитных и магнитоэлектрических исследований.

#### Состав кристаллов и их рентгенометрические характеристики

Состав кристалла	Параметры элементарной ячейки		
	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
$\text{SrSc}_{1.4}\text{Fe}_{10.6}\text{O}_{19}$	5.898(1)	23.01(1)	528.3
$\text{SrSc}_{1.7}\text{Fe}_{10.3}\text{O}_{19}$	5.925(1)	23.42(1)	542.6
$\text{BaSc}_{1.3}\text{Fe}_{10.7}\text{O}_{19}$	5.9247(4)	23.523(3)	544.9
$\text{BaSc}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$	5.9268(1)	23.548(2)	545.9
$\text{BaSc}_{1.7}\text{Fe}_{10.3}\text{O}_{19}$	5.9377(8)	23.64(1)	550.1

**4. Магнитные свойства.** На рис. 1 приведены кривые намагничивания  $\sigma(H)$  кристаллов системы  $\text{BaSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x = 1.3, 1.5$  и  $1.7$ ), измеренные при гелиевых и комнатных температурах параллельно и перпендикулярно оси  $c$ . Они свидетельствуют об анизотропном характере намагничивания. При этом

при малых  $x$  кристаллы являются легкоосными. С ростом  $x$  анизотропия уменьшается. При  $x = 1.7$  кристалл становится близким к изотропному. Аналогичным поведением обладают и кристаллы системы  $\text{SrSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ . Обращает на себя внимание возрастание наклона кривых намагничивания как параллельно, так и перпендикулярно оси  $c$  при низких температурах, что свидетельствует о возникновении конусной структуры, обладающей дополнительной восприимчивостью. Это подтверждается наличием максимумов на температурных зависимостях намагниченности, измеренной при фиксированных магнитных полях (вставки к рис. 1), которые можно связать с температурами перехода  $T^*$  из коллинеарной ферримагнитной в конусную структуру. Температура  $T^*$  в бариевых гексаферритах понижается с уменьшением  $x$  от  $\sim 310$  К для  $x = 1.7$  до  $\sim 145$  К для  $x = 1.3$ . Та же тенденция наблюдается и в стронциевых гексаферритах, где  $T^*$  понижается от  $\sim 150$  до 100 К при уменьшении  $x$  от 1.6 до 1.4.

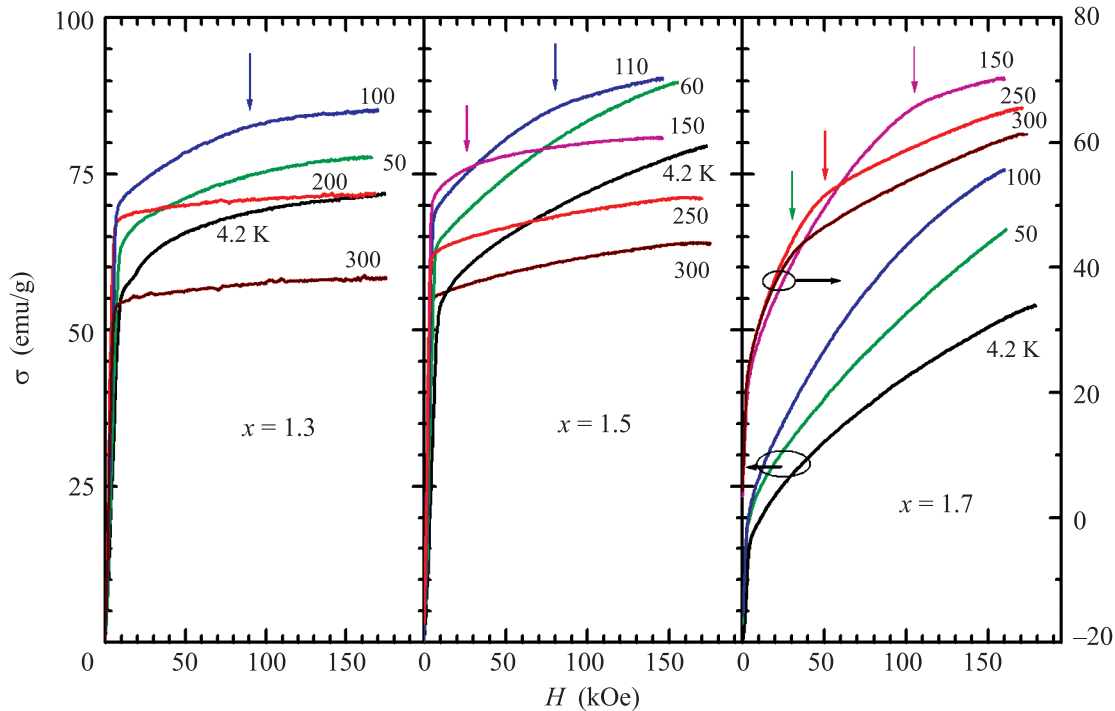


Рис. 2. Кривые намагничивания монокристаллов  $\text{BaSc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.95-x}\text{O}_{19}$  для  $x = 1.3, 1.5$  и  $1.7$  в импульсных полях, направленных перпендикулярно оси  $c$ , при разных температурах. Стрелками показаны поля переходов из конусной в коллинеарную ферримагнитную структуру

Исследования в импульсных магнитных полях (рис. 2) показали, что при приближении к температуре перехода со стороны низких температур наблюдается заметное уменьшение наклона на кривых намагничивания в полях, зависящих от температуры измерения (особенно хорошо различимое для состава с  $x = 1.7$ ), которое можно связать со “схлопыванием” конусной структуры и переходом в коллинеарное ферримагнитное состояние. Этот переход еще отчетливее проявляется на полевых зависимостях продольной магнитострикции, измеренной при намагничивании перпендикулярно оси  $c$  (рис. 3а). На рис. 3б приведены температурные зависимости соответствующих пороговых полей переходов из конусных в коллинеарные ферримагнитные структуры для разных составов  $\text{BaSc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.95-x}\text{O}_{19}$ , полученные из кривых намагничивания и магнитострикции при  $\mathbf{H} \perp c$ . Отметим сильный рост пороговых полей с понижением температуры, что не позволяет подавить конусную структуру в полях до 200 кЭ при гелиевых температурах.

Значения намагниченности в конусной ( $\sigma_{\text{con}}$ ) и коллинеарной ферримагнитной ( $\sigma_{\text{ferr}}$ ) фазах, получаемые экстраполяцией соответствующих участков кривых  $\sigma(H)$  к  $H = 0$ , позволяют оценить для простейшей одноподрешеточной модели угол раствора

конуса:  $\cos \Theta_{\text{con}} = \sigma_{\text{con}} / \sigma_{\text{ferr}}$ . Такие оценки дают приблизительно монотонный рост угла  $\Theta_{\text{con}}$  при увеличении концентрации скандия в бариевых гексаферритах от  $\sim 25\text{--}30^\circ$  для  $x = 1.3$  при  $T = 100\text{ K}$  до  $44\text{--}65^\circ$  для  $x = 1.7$  при  $T = 150\text{ K}$ . Согласно нейтронографическим данным [11] при 77 K эти углы составляют меньшие значения:  $12^\circ$  для  $x = 1.2$  и  $30^\circ$  для  $x = 1.8$ .

**5. Электрические и магнитоэлектрические свойства.** Для создания электрически поляризованного (в идеальном случае монокристаллического) состояния образцы необходимо охлаждать в электрическом ( $E$ ) и магнитном ( $H$ ) полях ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{H} \perp c$ ) до температуры  $T^*$  перехода в конусную магнитную структуру, что требует достаточно высоких значений электросопротивления  $\rho$ , которое уменьшается с ростом  $T$ . Поэтому в гексаферритах с высокой температурой перехода  $T^*$  (большие концентрации Sc) трудно создать хорошо поляризованное состояние. В частности, в отличие от работы [14] для бариевого гексаферрита с  $x = 1.6$  мы получили весьма низкие значения поляризации ( $\sim 1\text{ мкКл/м}^2$ ). Наилучшие результаты с максимальной поляризацией  $\sim 30\text{ мкКл/м}^2$  при 4.2 K для бариевых гексаферритов мы наблюдали для кристалла с  $x = 1.5$  (для кристаллов с  $x = 1.4$  и  $1.3$  получены аналогичные зависимости  $P(H)$  с максималь-

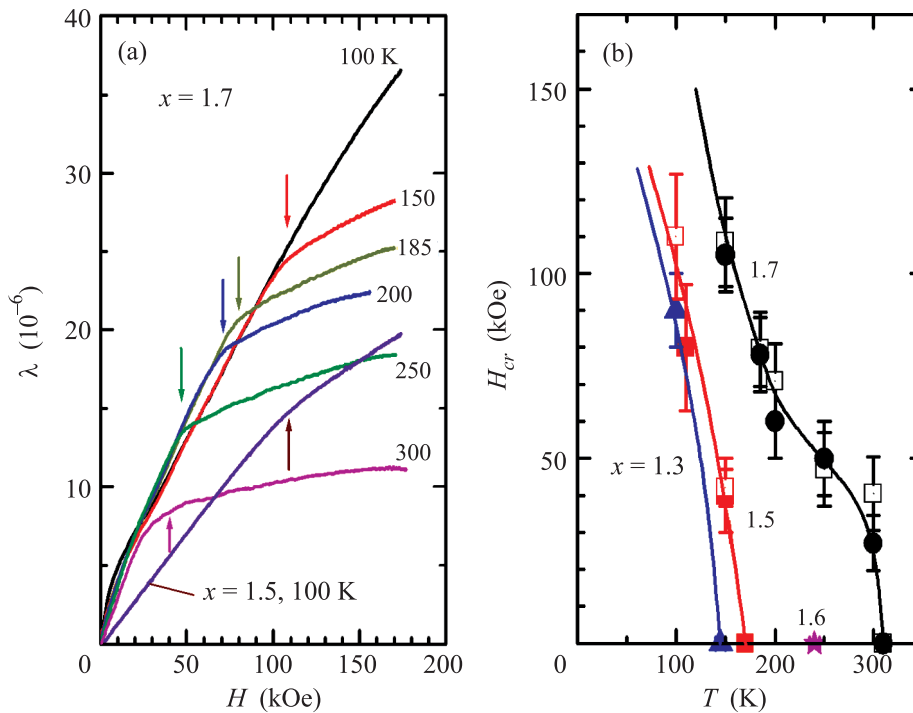


Рис. 3. (а) – Полевые зависимости продольной магнитострикции ( $\lambda \parallel \mathbf{H} \perp c$ ) монокристаллов  $\text{BaSc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.95-x}\text{O}_{19}$  для  $x = 1.7$  в импульсных полях, перпендикулярных  $c$ -оси, при разных температурах (для сравнения приведена также кривая для  $x = 1.5$  при 100 К). (б) – Температурные зависимости пороговых полей переходов из конусных в коллинеарные ферримагнитные структуры для разных составов  $\text{BaSc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.95-x}\text{O}_{19}$ , полученные из кривых намагничивания (закрытые символы) и магнитострикции (открытые символы) при  $\mathbf{H} \perp c$

ной поляризацией  $\sim 10$  и  $20$  мкКл/м<sup>2</sup> соответственно). Заметим, что при низких температурах величина поляризации весьма чувствительна к процедуре предварительной поляризации (величине электрического и магнитного полей).

На рис. 4 приведены полевые зависимости поляризации кристалла  $\text{BaSc}_{1.5}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{10.45}\text{O}_{19}$  при 4.2 К в полях до 14 кЭ, приложенных под разными углами к оси  $c$ . Они демонстрируют наличие максимальной поляризации при  $\mathbf{H} \perp c$  и ее отсутствие при  $\mathbf{H} \parallel c$ . Начальный линейный участок кривой  $P(H)$  при  $\mathbf{H} \perp c$  соответствует повороту намагниченности к базисной плоскости, который завершается при достижении максимального значения  $P$  в поле  $\sim 8$  кЭ. Дальнейшее слабое уменьшение поляризации с ростом поля можно связать с уменьшением угла раствора конусной структуры в поле. Заметим, что гистерезис на кривых  $P(H)$  при 4.2 К при перемагничивании в полях до  $\pm 14$  кЭ практически отсутствует. Измерения в полях до 50 кЭ (нижняя вставка к рис. 4) показывают, что при низких температурах поляризация сохраняет конечные значения вплоть до 50 кЭ, хотя и уменьшается при выведении магнитного поля, проявляя гистерезисное поведение. Измерениям, прове-

денные при более высоких температурах, показывают, что с ростом температуры гистерезис появляется уже при малых полях, а значение поляризации убывает (верхняя вставка к рис. 4). Существует некоторое критическое магнитное поле, при намагничивании выше которого поляризация полностью исчезает. Восстановить ее не удастся даже при приложении электрического поля. Получить поляризованное состояние можно лишь после отогрева образца до температуры выше перехода в коллинеарное ферримагнитное состояние и повторной термоэлектромагнитной обработки. В то же время на линейном участке зависимости  $P(H)$  в полях до 2–3 кЭ мы наблюдали поляризацию вплоть до  $T \sim 100$  К.

Хотя полученные нами полевые зависимости поляризации в слабых магнитных полях похожи на данные работы [14], в последней области устойчивости полярного состояния была существенно меньше и поляризация разрушалась уже в полях  $\sim 10$  кЭ, начиная с гелиевых температур. Исчезновение поляризации в работе [14] сопровождалось скачкообразным ростом намагниченности, чего не наблюдалось на наших образцах. Возможно, это связано с какими-то особенностями кристаллической и магнитной микро-

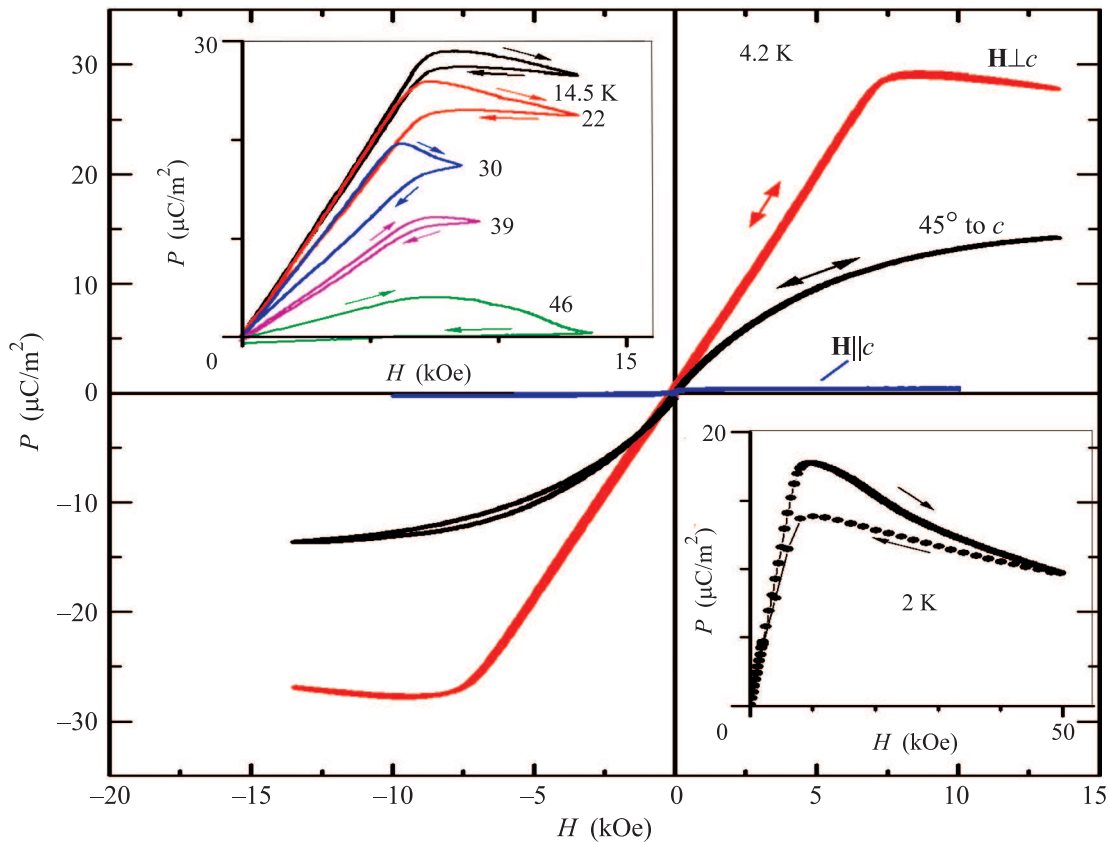


Рис. 4. Полевые зависимости поляризации кристалла  $\text{BaSc}_{1.5}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{10.45}\text{O}_{19}$  при 4.2 K при намагничивании под разными углами к оси  $c$  в полях электромагнита до 13.5 кЭ. На нижней вставке – зависимость  $P(H)$  при  $\mathbf{H} \perp c$  в полях до 50 кЭ при  $T = 2$  K. На верхней вставке – зависимости  $P(H)$  при  $\mathbf{H} \perp c$  для разных температур

структуры кристаллов, выращенных в разных условиях. Такое повышение стабильности полярного состояния по отношению к магнитным полям и температуре может представлять интерес с практической точки зрения.

Проведенные нами при 4.2 K исследования угловых зависимостей поляризации на линейном участке ее полевой зависимости показали хорошее согласие с моделью обратного взаимодействия Дзялошинского–Мория или спинового тока [17–19]:  $\mathbf{P} \sim [\mathbf{k}\mathbf{n}]$ , где  $\mathbf{k}||c$  – волновой вектор конусной магнитной структуры, а  $\mathbf{n} \sim \sum[\mathbf{S}_i^* \mathbf{S}_{i+1}]$  – ее хиральность, т.е. вектор вдоль оси конусной структуры, который характеризует направление вращения спинов  $\mathbf{S}_i$  в ней. В этом случае мы обнаружили, что  $P \sim \sin \Theta_H$  при вращении магнитного поля в плоскости, проходящей через ось  $c$ , и  $P \sim \sin \varphi_H$  при его вращении в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ , где  $\Theta_H$  – угол между  $\mathbf{H}$  и осью  $c$ , а  $\varphi_H$  – угол между  $\mathbf{H}$  и направлением измерения поляризации. В частности, продольная ( $\mathbf{P}||\mathbf{H} \perp c$ ) и поперечная ( $\mathbf{P} \perp \mathbf{H}||c$ ) электрическая поляризация, а также поляризация вдоль оси  $c$  не наблюдались.

Рассмотрим особенности поведения поперечной поляризации при намагничивании под углом  $45^\circ$  к оси  $c$ , которые проявились при повышении температуры. При низких  $T$  зависимость  $P(H)$  является нечетной по магнитному полю, т.е.  $P(H) \approx -P(-H)$  (рис. 4). С ростом  $T$  положительные и отрицательные ветви  $P(H)$  начинают различаться по величине (кривая для  $T = 29.4$  K на рис. 5а). При дальнейшем росте  $T$  знаки ветвей  $P(H)$  и  $P(-H)$  становятся одинаковыми (кривая для  $T = 41.3$  K на рис. 5а). При этом знак поляризации зависит от предыстории измерений. Так, для приведенных на рис. 5 кривых образец после измерения ветви  $P(-H) < 0$  при 29.4 K нагревался до 41.3 K в нулевом поле. Затем измерялась поляризация  $P(H)$ , которая оставалась отрицательной как при  $H > 0$ , так и при  $H < 0$ . При дальнейшем повышении температуры характер зависимости  $P(H)$  уже не менялся, т.е. поляризация оставалась либо отрицательной, либо положительной.

Подобное изменение характера зависимости  $P(H)$  с ростом температуры (с нечетного на четный) при направлении поля под углом  $45^\circ$  к оси  $c$  наблюда-

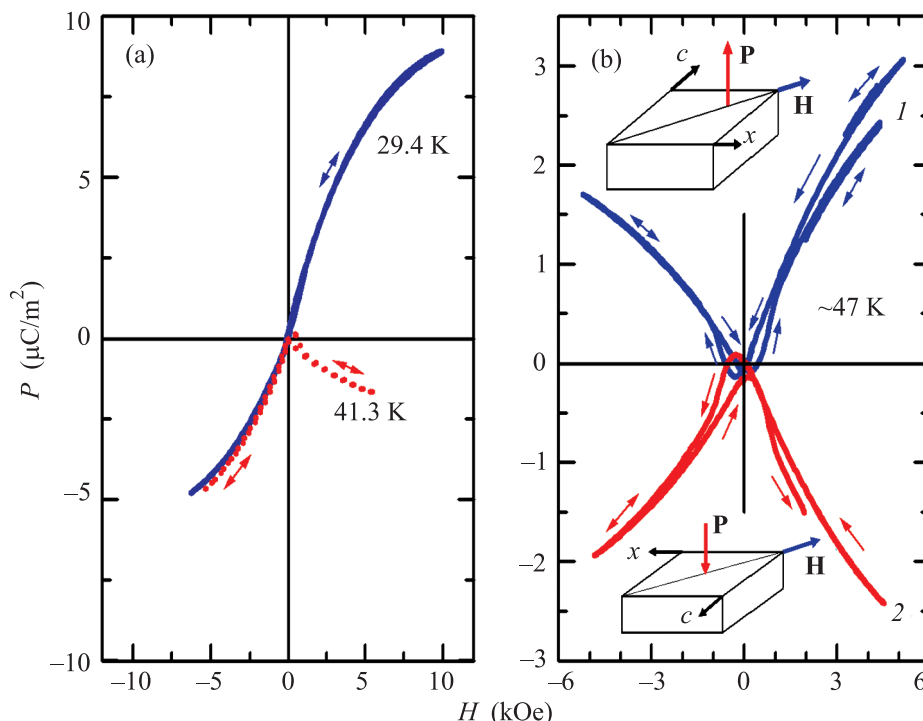


Рис. 5. Эволюция полевой зависимости поляризации при намагничивании под углом  $45^\circ$  к оси  $c$ . (а) – При возрастании температуры происходит изменение характера зависимости  $P(H)$ . (б) – При повороте образца в магнитном поле  $\sim 2$  кЭ на  $180^\circ$  вокруг оси, совпадающей с направлением измерения поляризации, как показано на вставках, происходит изменение знака поляризации на кривой  $P(H)$  (кривая 2)

лось для  $\text{BaSc}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{10.35}\text{O}_{19}$  и в работе [14]. Авторы связывали эти особенности с различным характером поведения конусной структуры в доменных стенках, разделяющих состояния с намагниченностью  $\pm\sigma$ : при низких температурах переход между доменами в стенке осуществляется путем постепенного разворота конусной структуры в стенке на  $180^\circ$  и изменения знака ее хиральности, а при более высоких температурах этот переход происходит путем “выворачивания” конусной структуры наизнанку без вращения ее оси и с сохранением хиральности. Хотя причины такого изменения типа доменных стенок остаются не очень понятными, предложенная трактовка дает наглядное объяснение процессам управления хиральностью и, соответственно, знаками поляризации.

Мы нашли и другие способы управления хиральностью. В качестве примера на рис. 5b приведены зависимости  $P(H)$  при  $T \sim 47$  К. Первоначально было стабилизировано состояние с положительной поляризацией (кривая 1). Затем образец был повернут в поле 2 кЭ на  $180^\circ$  вокруг вертикальной оси, совпадающей с направлением измерения поляризации, что эквивалентно вращению поля на этот же угол ( $H \rightarrow -H$ ). Важным в данном процессе является то,

что магнитное поле поворачивает конусную структуру на  $180^\circ$ . В результате знак поляризации меняется на противоположный (кривая 2). При повторном повороте в магнитном поле на  $180^\circ$  поляризация возвращается к первоначальной. Кроме того, можно инвертировать поляризацию и для  $\mathbf{H} \perp c$ , которая при всех температурах является нечетной. Для этого нужно повернуть поле на угол  $\sim 45^\circ$ , изменить его знак (т.е. пройти через нуль из состояния  $P(H)$  в состояние  $P(-H)$ , см. кривую 1 на рис. 5b) и затем снова вернуться к направлению  $\mathbf{H} \perp c$ . Таким образом, хиральностью магнитной структуры и знаком электрической поляризации можно управлять не только путем изменения температуры, как в [14], но и посредством поворота образца в магнитном поле.

Подобные эффекты, связанные с индуцированием магнитным полем электрической поляризации, мы впервые обнаружили и в системе  $\text{SrSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x = 1.4-1.7$ ). В качестве примера на рис. 6 приведены зависимости  $P(H)$  при  $\mathbf{H} \perp c$  и направленном под углом  $45^\circ$  к  $c$ -оси при 4.2 К для состава с  $x = 1.6$ , где получено рекордное для гексаферритов М-типа значение электрической поляризации, превышающее  $40$  мкКл/м<sup>2</sup>. Поляризация также наблюдается до температур  $\sim 100$  К. При намаг-

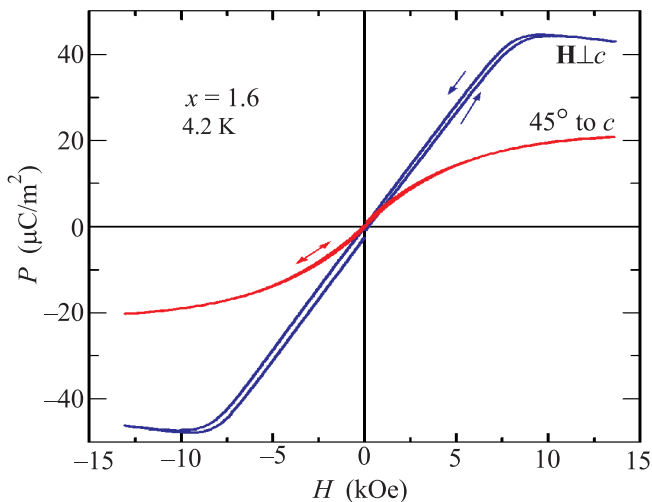


Рис. 6. Полевые зависимости поляризации кристаллов  $\text{SrSc}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{10.35}\text{O}_{19}$  в магнитном поле, направленном под углом  $45^\circ$  к  $c$ -оси, и в поле  $\mathbf{H} \perp c$  при 4.2 К

ничивании под углом  $45^\circ$  к  $c$ -оси при повышении температуры тоже имеет место тенденция к смене поведения  $P(H)$  от нечетного к четному через асимметричные кривые. Однако это происходит при более высоких температурах (в районе 60 К).

**6. Заключение.** Таким образом, нами выращены качественные монокристаллы замещенных гексаферритов М-типа системы  $\text{BaSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  и, впервые, системы  $\text{SrSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x = 1.3-1.7$ ). Изучены их анизотропные магнитные и магнитоэлектрические свойства. При понижении температуры обнаружены спонтанные переходы из коллинеарной ферромагнитной структуры в конусную и подавление последней магнитным полем. В конусных структурах обнаружена индуцированная магнитным полем электрическая поляризация (более  $40 \text{ мкКл/м}^2$  при 4 К), которая сохраняется вплоть до температур  $\sim 100 \text{ К}$ . Зависимости поляризации от ориентации магнитного поля соответствуют механизму обратного взаимодействия Дзялошинского–Мория (спинового тока). Мы обнаружили качественное отличие поведения выращенных нами монокристаллов Ва- и Sr-гексаферритов от результатов предыдущих исследований Ва-системы, проявляющееся в более высокой стабильности полярного состояния по отношению к магнитным полям и температуре. При гелиевых температурах магнитные поля до  $50 \text{ кЭ}$  и выше не разрушают полностью электрическую поляризацию, а в достаточно слабых полях ( $\sim 2-3 \text{ кЭ}$ ) поляризация сохраняется до температур  $\sim 100 \text{ К}$ . Продемонстри-

рованы различные возможности управления хиральностью конусной магнитной структуры, определяющей знак поляризации. Для получения большей поляризации в гексаферритах (в том числе и при высоких температурах) необходимо поляризовать кристалл при более высоких напряжениях, что требует существенного уменьшения проводимости образцов и представляет актуальную технологическую задачу.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты #14-02-90467 и 13-02-01093) и Министерства науки и технологий РФ (проект #214/123).

1. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
2. Y. Tokura and S. Seki, *Adv. Mater.* **22**, 1554 (2010).
3. T. Arima, *J. Phys. Soc. Jap.* **80**, 052001 (2011).
4. Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
5. T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137201 (2004).
6. S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, and Y. Tokura, *Science* **319**, 1643 (2008).
7. Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, and T. Kimura, *Nat. Mat.* **9**, 797 (2010).
8. M. Soda, T. Ishikura, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 087201 (2011).
9. S. H. Chun, Y. S. Chai, B.-G. Jeon, H. J. Kim, Y. S. Oh, I. Kim, H. Kim, B. J. Jeon, S. Y. Naam, J.-Y. Park, S. H. Lee, J.-H. Chung, J.-H. Park, and K. H. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 177201 (2012).
10. R. C. Pullar, *Prog. Mat. Sci.* **57**, 1191 (2012).
11. О. П. Алешко-Ожевский, Р. А. Сизов, И. И. Ямзин, В. А. Любимцев, *ЖЭТФ* **55**(3), 820 (1968).
12. Р. А. Садьков, О. П. Алешко-Ожевский, Н. А. Артемьев, *ФТТ* **23**, 1865 (1981).
13. J. Kreisel, H. Vincent, F. Tasset, M. Pate, and J. P. Ganne, *J. Magn. and Magn. Mater.* **224**, 17 (2001).
14. Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 257201 (2010).
15. A. M. Balbashov and S. K. Egorov, *J. Cryst. Growth* **52**, 498 (1981).
16. S. G. Pavlova, A. M. Balbashov, and L. N. Rybina, *J. Cryst. Growth* **351**, 161 (2012).
17. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
18. I. A. Sergienko and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
19. M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).