

ВОЗНИКНОВЕНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ОРТОФЕРРИТЕ ДИСПРОЗИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ВИСМУТА

*Г.П.Воробьев, А.М.Кадомцева, З.А.Казей, М.М.Лукина, А.С.Москвин,
Ю.Ф.Попов*

*Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова
119899, Москва*

Поступила в редакцию 16 января 1992 г.
После переработки 5 марта 1992 г.

Обнаружено, что при введении в ортоферрит диспрозия примесных ионов висмута появляется квадратичный по магнитному полю магнитоэлектрический эффект. Исследование магнитоэлектрического эффекта проводилось в импульсных магнитных полях до 120 кЭ. Определена температурная зависимость магнитоэлектрической восприимчивости в интервале температур 4, 2 – 150 К.

В редкоземельных ортоферритах $RFeO_3$, симметрия которых описывается ромбической пространственной группой $D_{2h}^{16} - P_{b\bar{n}m}$ не наблюдается квадратичный магнитоэлектрический эффект $\vec{P} = \vec{H}\beta\vec{H}$, поскольку среди независимых элементов симметрии этой группы (E , 2_x , 2_y , I) содержится центр инверсии¹. Мы обнаружили, что при введении в ортоферрит диспрозия примесных ионов висмута возникает электрическая поляризация квадратичная по магнитному полю.

Исследовались магнитные свойства и магнитоэлектрический эффект монокристаллов $Dy_{1-x}Bi_xFeO_3$ ($x = 0, 025; 0, 14$), выращенных из раствора в расплаве свинцовых соединений. Количественное содержание ионов Bi^{3+} определялось рентгеноспектральным методом с точностью $\sim 4\%$. Магнитные свойства измерялись на вибрационном магнитометре в полях сверхпроводящего соленоида до 50 кЭ. Магнитоэлектрический эффект измерялся в импульсном магнитном поле до 120 кЭ с длительностью импульса 10 мс на установке, аналогичной описанной в работе². На параллельные плоскости монокристалла с индексами Миллера (110) наносились с помощью эпоксидной смолы с проводящим наполнителем электроды, сигнал с которых подавался на электрометрический каскад и затем на y -вход осциллографа, на x -вход которого подавался сигнал, пропорциональный напряженности магнитного поля. Ранее в³ решалась обратная задача – исследование влияния замещения Bi^{3+} ионами редкой земли в $BiFeO_3$ на магнитоэлектрические свойства. В отличие от³ нами обнаружено, что введение в ортоферрит диспрозия примесей Bi^{3+} в количествах 0,14; 0,025 приводит к возникновению квадратичного магнитоэлектрического эффекта $\vec{P} = \vec{H}\beta\vec{H}$, который изучался нами в интервале температур 4,2 – 150 К. На рис.1 представлена зависимость продольной и поперечной электрической поляризации $P_{(110)}$ от поля приложенного, соответственно вдоль [110] и [001] направлений для состава $x = 0, 14$. Как видно из рис.1 поперечная электрическая поляризация $P_{(110)}^\perp$ меняется квадратично с ростом поля, тогда как продольная электрическая поляризация $P_{(110)}^{\parallel}$ имеет более сложный характер полевой зависимости, изменяя наклон $P_{(110)}^{\parallel}$ в сильном поле. Для состава $x = 0, 14$ компоненты поперечной и продольной магнитоэлектрической восприимчивости соответственно равны $\beta_{(110)}^\perp = 8 \cdot 10^{-20} \text{ с/А}$ и $\beta_{(110)}^{\parallel} = 6 \cdot 10^{-20} \text{ с/А}$ при $T = 11 \text{ К}$.

Различие характера в зависимости продольного и поперечного магнитоэлектрического эффекта от магнитного поля может быть объяснено следующим

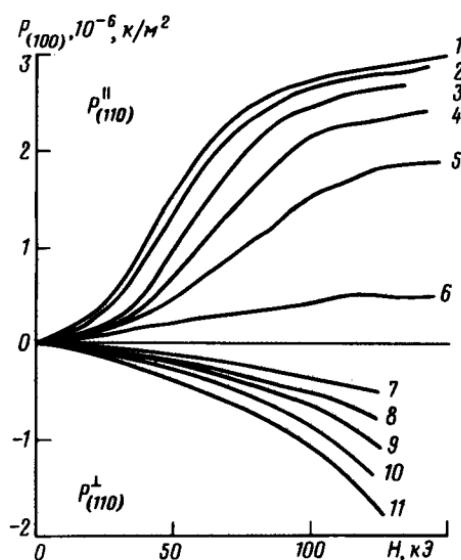


Рис.1.

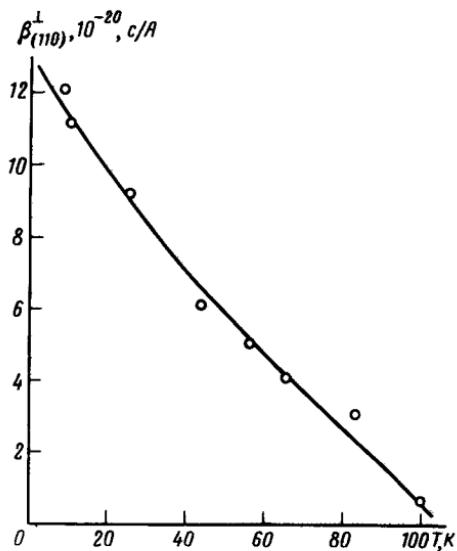


Рис.2.

Рис.1. Изотермы полевой зависимости электрической поляризации для состава $Dy_{0.86}Bi_{0.14}FeO_3$. $P_{(110)}^{\parallel}(H)$: 1 - 11К; 2 - 26К; 3 - 43К; 4 - 55К; 5 - 83К; 6 - 100К и $P_{(110)}^{\perp}(H)$: 7 - 92К; 8 - 62К; 9 - 44К; 10 - 26К; 11 - 11К

Рис.2. Температурная зависимость магнитоэлектрической восприимчивости $\beta_{(110)}^{\perp}$ для состава $Dy_{0.86}Bi_{0.14}FeO_3$

образом. Магнитные измерения показали, что в $Dy_{0.86}Bi_{0.14}FeO_3$ слабоферромагнитный момент направлен вдоль c -оси ромбического кристалла (направление [001]) и, следовательно, при наложении магнитного поля вдоль [001], как это имело место при измерении $P_{(110)}^{\perp}$, магнитная структура кристалла не меняется. В случае, когда магнитное поле направлено вдоль [110], при достаточно большой проекции магнитного поля на a -ось ромбического кристалла (направление [100]), слабоферромагнитный момент переориентируется от c -к a -оси кристалла⁴, что, по-видимому, и приводит к изменению наклона в зависимости $P_{(110)}^{\parallel}(H)$ (рис.1).

На рис.2 представлена температурная зависимость магнитоэлектрической восприимчивости. Видно, что при температурах выше 105К магнитоэлектрический эффект практически исчезает, а с понижением температуры сильно возрастает, что, по-видимому, обусловлено вкладом в магнитоэлектрическую восприимчивость ионов Dy^{3+} , имеющих большую величину спин-орбитального взаимодействия.

Для состава $x = 0,025$ в полях до 20 кЭ также наблюдался квадратичный магнитоэлектрический эффект с магнитоэлектрической восприимчивостью при $T = 7\text{ K}$ $\beta_{(110)}^{\parallel} = 5 \cdot 10^{-18} \text{ c/A}$, превышающей наблюдаемую для $x = 0,14$, а затем с ростом поля наклон $P_{(110)}^{\parallel}(H)$ изменялся из-за перестройки магнитной структуры в поле.

Возникновение магнитоэлектрического эффекта при столь малой примеси ионов Bi^{3+} в $DyFeO_3$ связано, очевидно, с особенностями электронной структуры ионов Bi^{3+} . Внешняя полностью заполненная $6s$ -оболочка Bi^{3+} отделена небольшой "щелью" ($\sim 4\text{ эВ}$ в различных окислах) от пустой $6p$ -оболочки. Близость энергий конфигураций $6s^2$ (четная) и $6s^16p^1$ (нечетная) приводит к

тому, что в кристаллах примесный ион Bi^{3+} стремится создать вокруг себя "облако" электрической дипольной поляризации (локальную "сегнетофазу") за счет локальных смещений ионов окружения. Повышение энергии решетки при этом будет компенсироваться понижением электронной энергии Bi^{3+} за счет бз – бр-гибридизации. Фактически при этом мы имеем дело с обычным псевдоэффектом Яна–Теллера.

С учетом дальнодействующего характера дипольных сил можно ожидать относительно большого размера "локальных сегнетофаз", связанных с ионом Bi^{3+} , и их эффективного взаимодействия (перекрытия) уже при относительно малых ($\sim 1\%$) концентрациях висмута. При этом в образце могут возникнуть макрообласти со спонтанной поляризацией, либо весь образец будет характеризоваться однородной, хотя и малой поляризацией. Все будет зависеть от характера распределения ионов Bi^{3+} по объему образца – однородного или неоднородного. Отметим, что у ионов Bi^{3+} наблюдается тенденция к парному упорядочению (в частности в ферритах-гранатах). Это может приводить в $\text{Dy}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ к возникновению сверхструктуры при распределении Bi^{3+} и к изменению симметрии кристалла, в частности, к потере центра инверсии, что является необходимым условием возникновения квадратичного магнитоэлектрического эффекта.

В заключение мы выражаем благодарность А.К.Звездину и А.А.Мухину за интерес к работе и ценные замечания при обсуждении результатов.

-
1. А.К.Звездин, В.М.Матвеев, А.А.Мухин, А.И.Попов, Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985, 296.
 2. С.А.Иванов, В.И.Курлов, Б.К.Пономарев, Б.С.Редькин, Письма в ЖЭТФ **52**, 1003 (1990).
 3. В.А.Мурашев, Д.Н.Раков, И.С.Дубенко, А.К.Звездин, В.М.Ионов, Кристаллография **35**, 912 (1990).
 4. А.К.Звездин, А.М.Кадомцева, Р.З.Левитин, Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979, 320.