Письма в ЖЭТФ, том 124, вып. 1, с. 55 – 64

Взаимосвязь магнитоэлектрического эффекта с локальными магнитными и электрическими моментами в парамагнитном лангасите тербия[1)]

А. Ю. Тихановский, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. А. Мухин[2)]

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

Поступила в редакцию 13 апреля 2026 г.
После переработки 27 мая 2026 г.
Принята к публикации 27 мая 2026 г.

В монокристаллах лангасита, допированного магнитными редкоземельными ионами Tb (5 %), обнаружена анизотропная электрическая поляризация, индуцированная магнитным полем, которая сильно зависит от величины и ориентации поля. Обнаружено резкое "переключение" знака поляризации при вращении магнитного поля в базисной плоскости, которое коррелирует с перемагничиванием анизотропных (изинговских) магнитных моментов ионов Tb^{3+} вдоль локальных осей второго порядка. Предложен микроскопический подход, учитывающий суперпозицию локальных поляризаций одноионного происхождения в трех неэквивалентных позициях ионов Tb. Это позволило выявить связь между макроскопической и локальной поляризацией и установить, что последняя практически ортогональна изинговской оси ионов Tb в соответствующей позиции, линейно зависит от магнитного поля (при насыщении моментов Tb) и меняет знак при перемагничивании моментов Tb. Определены параметры магнитоэлектрического взаимодействия, которые позволили оценить локальный электрический дипольного момент ~ 0.1 Д на ион Tb в поле 5 Тл.

DOI: 10.7868/S3034576626070083

Введение. Мультиферроики – соединения, сочетающие в себе более одного типа упорядочения, например магнитное и электрическое [1, 2], в последние годы являются объектом интенсивного исследования [3, 4]. Интерес к ним обусловлен не только фундаментальными аспектами взаимодействия спиновой и зарядовой подсистем, но и перспективами применения в элементах энергоэффективной спинтроники и запоминающих устройств, где управление магнитными свойствами осуществляется электрическим полем [5–8]. Однако число соединений с достаточно сильной связью между магнитной и электрической подсистемами невелико, а физические механизмы магнитоэлектрического эффекта во многих материалах остаются недостаточно изученными [9].

Особое место среди механизмов возникновения магнитоэлектрического эффекта занимает одноионный [10], при котором локальная электрическая поляризация обусловлена влиянием кристаллического поля на волновые функции магнитного иона. Одноионный механизм может проявляться и в системах без магнитного упорядочения, что делает их привлекательными для практики. Яркий пример – редкоземельные ферро- и алюмобораты с нецентросимметричной решеткой (пространственная группа R32), в которых была обнаружена гигантская электрическая поляризация [11–15], индуцированная магнитным полем, и существующая вплоть до комнатных температур [16].

Близкие к боратам по симметрии и строению системы – соединения со структурой лангасита ($La_3Ga_5SiO_{14}$) (LGS) [17, 18], обладают нецентросимметричной пространственной группой P321. Первоначально они были известны в основном своими пьезоэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами [19–20], однако в последние годы активно изучаются и их магнитные и магнитоэлектрические свойства. В железосодержащих лангаситах (например, $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$) реализуется антиферромагнитное упорядочение с треугольной спиральной структурой и двойной киральностью [21–24], а во внешнем магнитном поле наблюдаются различные проявления магнитоэлектрического эффекта [25–27]. Показано, что в этих системах вклад в магнитоэлектрический эффект вносят два механизма: обратное взаимодействие Дзялошинского–Мориа и одноионной механизм [28–30]. Отметим также сильное влияние давления

[1)] См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

[2)] e-mail: mukhin@ran.gpi.ru

на кристаллическую и магнитную структуру этих лангаситов [31].

Редкоземельные лангаситы $R_3Ga_5SiO_{14}$, в отличие от железосодержащих, остаются парамагнитными вплоть до самых низких температур [32]. Их магнитные свойства для ряда редкоземельных ионов подробно исследованы [32–36], при этом магнитоэлектрический эффект был экспериментально обнаружен пока лишь в $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ (NGS) [36], $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ (PGS) [33] и в легированном $(La_{0.985}Ho_{0.015})_3Ga_5SiO_{14}$ (HoLGS) [35]. В парамагнитном HoLGS поведение поляризации оказалось необычным [35]. В области слабых магнитных полей индуцированная поляризация P_c имеет биквадратичный характер, и становится линейной в сильных магнитных полях. Учитывая связь локальной электрической поляризации с индуцированными магнитным полем мультипольными моментами редкоземельного иона Ho^{3+} и их взаимосвязь в разных позициях, определяемую глобальной симметрией кристалла, авторам работы [35] удалось объяснить необычное поведение поляризации и показать, что линейный магнитоэлектрический эффект возможен и в парамагнетиках.

Несмотря на успехи в описании магнитоэлектрического эффекта в HoLGS и в родственных ферро- и алюмоборатах, остаются открытыми вопросы проявлении локального электрического дипольного момента, связанного с редкоземельным ионом и его магнитной анизотропией, определяемой основным состоянием в кристаллическом поле. В частности, не были исследованы лангаситы, легированные другими тяжелыми редкоземельными ионами с большим магнитным моментом, например Tb^{3+}, которые могут проявлять особое поведение во внешнем магнитном поле, аналогично $TbAl_3(BO_3)_4$ [16].

В данной работе представлены комплексные экспериментальные и теоретические исследования лангасита $(La_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5SiO_{14}$, легированного ионами Tb^{3+} (TbLGS). Показано, что во внешнем магнитном поле в этом парамагнитном соединении возникает индуцированная электрическая поляризация, тесно связанная с локальными электрическими и магнитными дипольными моментами Tb^{3+}. В рамках модели квазидублетного основного состояния Tb^{3+} в кристаллическом поле, допускающего магнитоэлектрическую связь, построена микроскопическая теория индуцированной поляризации и исследованы ее локальные характеристики в низкосимметричных позициях. В частности, продемонстрирована возможность скачкообразного изменения знака (переключения) локальной поляризации при смене знака проекции магнитного поля на изинговскую ось Tb^{3+}. Это позволило понять и количественно описать зависимость наблюдаемой макроскопической поляризации от магнитного поля и его ориентации.

Методы. Кристаллы $(La_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5SiO_{14}$ (TbLGS) выращены А. М. Балбашовым методом зонной плавки [37]. Качество кристаллов определялось посредством рентгено-фазового анализа. Химический состав кристаллов определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием аналитической системы AZtecENERGY (производство Oxford Instruments) в качестве опции сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 5910-LV (производство JEOL). Погрешность в определении массы редкоземельного элемента составляла от 0.005 до 0.009 вес. % [38]. Наличия посторонних фаз, помимо лангаситной, обнаружено не было. Ориентация монокристаллов определялась методом Laue. Магнитные свойства исследовались на установке MPMS-50 (Quantum Design) в полях до 5 Тл и при температурах 1.9–300 K. Измерения электрической поляризации проводились с использованием электрометра Keithley 6517A в статических магнитных полях до 5 Тл на установке MPMS с использованием специально изготовленной вставки. Точность ориентации образцов составляла $2°–3°$.

Эксперимент. Полевые зависимости намагниченности при низких температурах насыщаются в поле ~ 1 Тл (рис. 1), а обратная магнитная восприимчивость в исследуемом диапазоне температур пропорциональна T (вставка на рис. 1), с небольшим отклонением от этой зависимости при температурах выше 40 K. В сильных магнитных полях, превышающих ~ 1 Тл, намагниченность сохраняет слабый рост за счет небольшой линейной составляющей, связанной с наличием Ван-Флековского вклада. Наибольшее значение намагниченность достигает в поле $H \| a$, а при $H \| c$ она оказалась значительно меньше. При этом,угол наклона в области насыщения при $H \| b^*$ и $H \| c$ сильно превышает угол наклона при $H \| a$.

Угловые зависимости намагниченности в базисной плоскости ab^* обладают $60°$ анизотропией, с максимумом вдоль оси a и минимумом вдоль оси b^* (рис. 2a). Намагниченность в плоскостях ac и b^*c обладает большой анизотропией с острым минимумом при $H \| c$ (рис. 2b, c). Поэтому намагниченность при $H \| c$ весьма чувствительна к проекции магнитного поля на базисную плоскость. Наблюдаемое в эксперименте различие намагниченности вдоль оси c при

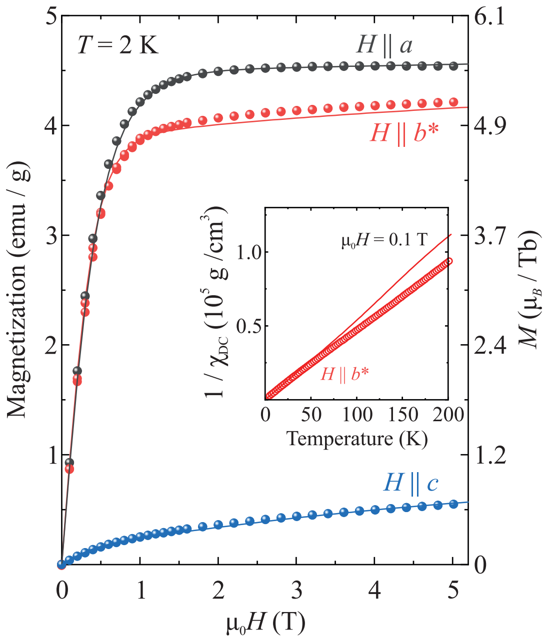

Рис. 1. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности TbLGS при ориентации магнитного поля $H\|a$ (черный), b^* (красный) и с (синий) и температуре $T = 2$ K. На вставке изображена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости в поле $\mu_0 H = 0.1$ Тл, параллельном оси b^*. Символы – эксперимент, сплошная линия – теория

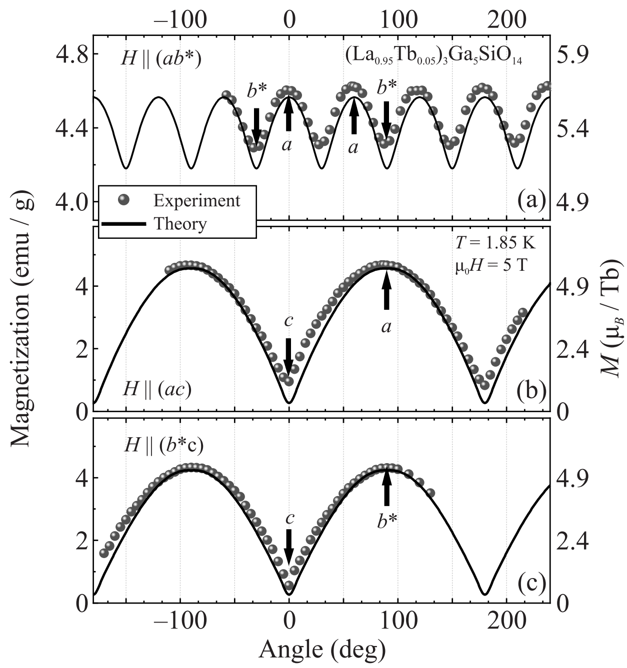

Рис. 2. Угловые зависимости намагниченности TbLGS при температуре 1.85 K и вращении магнитного поля 5 Тл в плоскостях: (a) – ab^*, (b) – ac и (c) – b^*c. Символы – эксперимент, сплошная линия – теория

вращении поля в плоскостях ac и b^*c, по-видимому, связано с погрешностью в ориентации образцов.

Полевые зависимости индуцированной магнитным полем электрической поляризации в базисной плоскости (P_a) при различных ориентациях магнитного поля (рис. 3a-c) имеют схожий характер. В области слабых магнитных полей ($\mu_0 H < 1$ Тл), когда магнитные моменты ненасыщенные, поляризация квадратично зависит от магнитного поля. По аналогии с редкоземельными ферро- и алюмоборатами [11–16], также обладающими тригональной симметрией, компоненты электрической поляризации в ab^* плоскости в слабых магнитных полях определяются двумя квадратичными магнитоэлектрическими восприимчивостями $\alpha_{1,2}(T)$:

$$P_a(H,T) = \alpha_1(T) H_{b^*} H_c + \alpha_2(T)(H_a^2 - H_{b^*}^2),$$

$$P_{b^*}(H,T) = \alpha_1(T)(-H_a H_c) + \alpha_2(T)(-2H_a H_{b^*}). \quad (1)$$

Из полевых зависимостей электрической поляризации мы определили квадратичные магнитоэлектрические восприимчивости при различных ориентациях магнитного поля и температурах (рис. 3d). Температурные зависимости магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{1,2}(T)$, в исследуемом диапазоне температур (1.9–150 K), пропорциональны T^{-1}. В области слабых магнитных полей выполняется соотношение $P_a(H_a) = -P_a(H_{b^*})$.

Поведение индуцированной вдоль тригональной оси поляризации (P_c) отличается от поляризации в базисной плоскости (рис. 4). Для пространственной группы P321 поляризация $P(c)$ возникает, начиная с четвертого порядка по магнитному полю:

$$P_c(H,T) = -\alpha^{(4)}(T) H_a H_c (H_a^2 - 3H_{b^*}^2). \quad (2)$$

Поляризация возникает в поле, направленном в плоскости ac и имеет максимум при его отклонении от оси c на угол 60° (геометрия $H\|a60°c$). В области слабых магнитных полей ($\mu_0 H < 1$ T) или при высоких температурах ($T > 15$ K) поляризация $P_c \sim H^4 T^{-3}$ (рис. 4b). С увеличением магнитного поля и уменьшением температуры, полевая зависимость поляризации отклоняется от H^4, аналогично P_c в $(La_{1-x}Ho_x)_3Ga_5SiO_{14}$ ($x \sim 0.015$) [35]. При низких температурах поляризация становится квазилинейной в поле ~ 2 Тл. Согласно симметрийному анализу (см. раздел Теория и дополнительный материал), в поле в базисной плоскости ab^* поляризация P_c проявляется, начиная с шестого порядка (H^6). Измерения показали, что ее величина, при такой ориентации поля, оказывается малой и выявить ее на фоне боль-

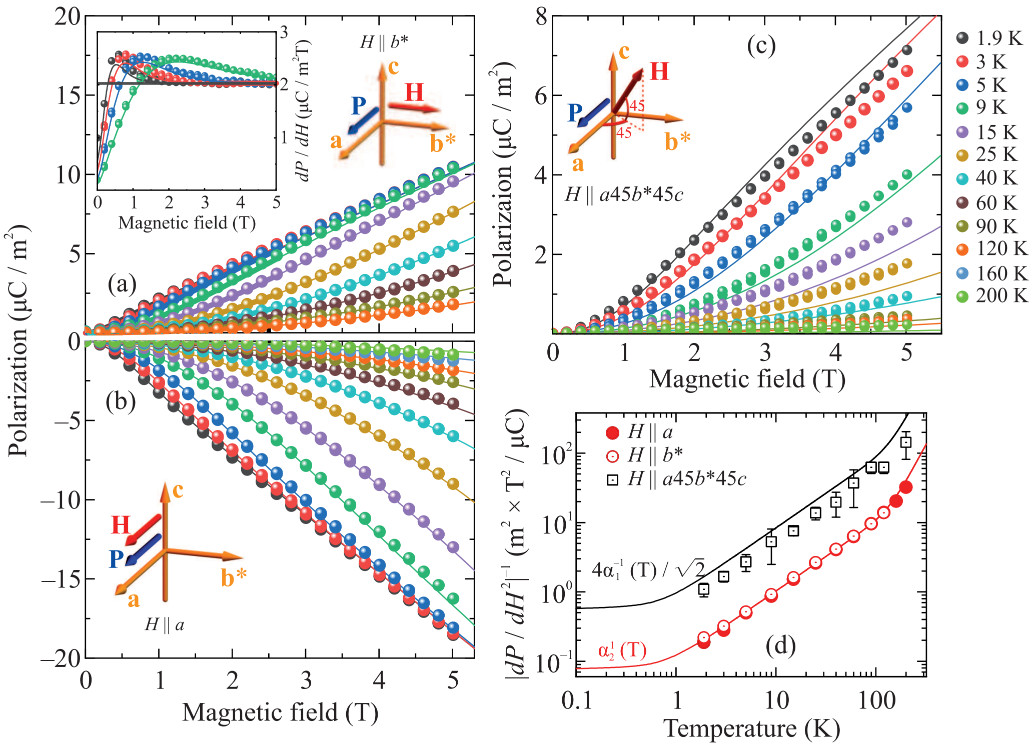

Рис. 3. (Цветной онлайн) Полевые зависимости при различных температурах электрической поляризации P_a в TbLGS ($x \sim 0.05$), индуцированной магнитным полем: (a) – $H \| a$, (b) – $H \| b^*$ и (c) – $H \| a45^\circ b^* 45^\circ c$ (отклоненным от оси c на угол 45° в вертикальной плоскости, пересекающей ab^* под углом 45° к оси a). На вставке изображены производные dP/dH при $H \| b^*$, которые для $T = 1.9{-}9$ К выходят с ростом поля на одно и то же значение, отражающее линейную зависимость поляризации в сильных магнитных полях. (d) – Температурные зависимости обратных магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{1,2}(\lg T)$ при $H \| a, b^*$, $a45^\circ b^* 45^\circ c$, полученных из полевых зависимостей P_a. Символы – эксперимент, сплошные линии – теория

ших вкладов, возникающих даже при минимальной разориентации образца, не удалось.

Теория и обсуждение результатов. Ионы Tb^{3+} в лангасите занимают $3e$ позиции симметрии C_2, с локальной осью, совпадающей с одной из трех кристаллографических осей 2-го порядка $(a, b, -a-b)$ и остаются в парамагнитном состоянии вплоть до низких температур. Кристаллическое поле расщепляет основной мультиплет $^7F_6$ некрамерсовского иона Tb^{3+} на синглеты. При низких температурах магнитные свойства иона определяются, в основном, двумя нижними синглетами с величиной расщепления Δ_{cf}. Случайное распределение Ga/Si в позициях $2d$, как и в других редкоземельных лангаситах [33, 34], может приводить к искажению кристаллического поля и нарушению его локальной симметрии C_2.

Магнитные и магнитоэлектрические свойства системы определяются взаимодействием магнитного $-\mu_B g_L \hat{\mathbf{J}}$ и электрического $\hat{\mathbf{d}}$ дипольных моментов иона Tb^{3+}, соответственно, с магнитным $\mathbf{H}$ и электрическим $\mathbf{E}$ внешними полями, которое можно описать эффективным спин-гамильтонианом в q-й позиции (см. дополнительные материалы)

$$H_{\text{eff}}^{(q)} = -\Delta_{cf}\sigma_\zeta^{(q)} - (\boldsymbol{\mu}_q\mathbf{H} + \mathbf{E}\hat{g}_{ME}^{(q)}\mathbf{H})\sigma_\eta^{(q)} - \frac{1}{2}\mathbf{H}\hat{\chi}_{VV}^{(q)}\mathbf{H}, \tag{3}$$

где $\sigma_\eta^{(q)} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_\zeta^{(q)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ – матрицы Паули, $\boldsymbol{\mu}_q\mathbf{H} \equiv -i\mu_B g_J \langle 1|\hat{\mathbf{J}}_q\mathbf{H}|2\rangle$, $\boldsymbol{\mu}_q \equiv \mu_{\text{Tb}}\mathbf{n}_q$ – локальный магнитный момент и $\mathbf{n}_q$ – направление его намагничивания вдоль локальной легкой (изинговской) оси, $|1,2\rangle$ – волновые функции квазидублета в кристаллическом поле, $\hat{\chi}_{VV}^{(q)}$ – локальная восприимчивость ван Флека за счет примешивания возбужденных состояний, $\hat{g}_{ME}^{(q)}$ – локальный тензор магнитоэлектрического взаимодействия, $g_L = 3/2$ – фактор Ланде основного мультиплета Tb^{3+}, μ_B – магнетон Бора. Энергетические уровни квазидублета равны $\pm((\boldsymbol{\mu}_q\mathbf{H} + \mathbf{E}\hat{g}_{ME}^{(q)}\mathbf{H})^2 + \Delta_{cf}^2)^{1/2} - \frac{1}{2}\mathbf{H}\hat{\chi}_{VV}^{(q)}\mathbf{H}$, что позволяет построить свободную энергию и рассчи-

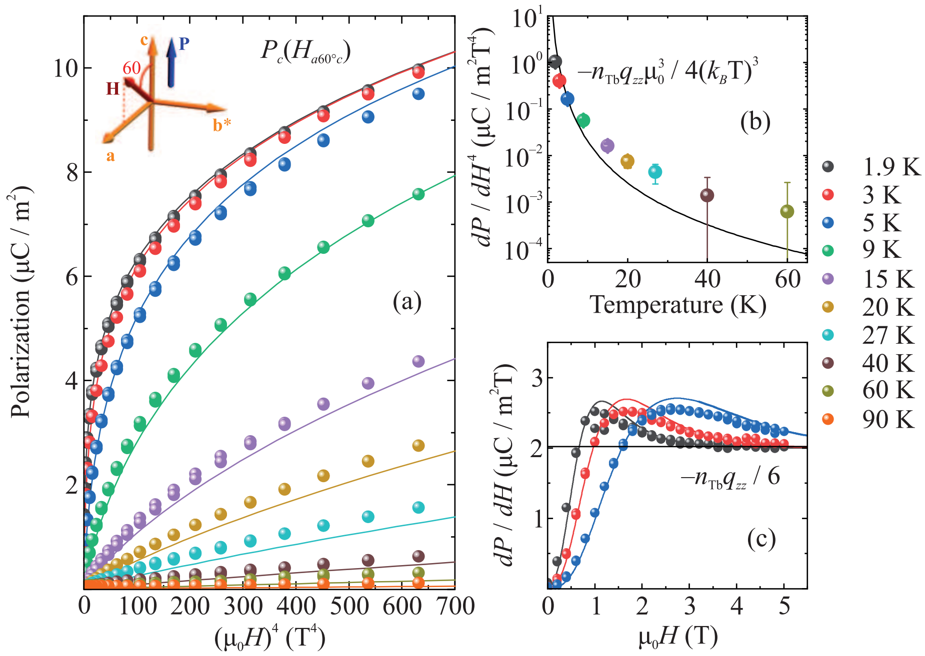

Рис. 4. (a) – Зависимости электрической поляризации P_c в TbLGS ($x \sim 0.05$) от магнитного поля в четвертой степени, отклоненного на угол 60° от оси c в плоскости ac при различных температурах. (b) – Температурная зависимость dP/dH^4 и (c) – полевая зависимость dP/dH при той же ориентации поля. Символы – эксперимент, сплошные линии – теория

тать температурные и полевые зависимости намагниченности и электрической поляризации (см. дополнительные материалы).

Моделирование полевых зависимостей намагниченности показывает, что ее быстрое насыщение в полях ~ 1 Тл (рис. 1), приложенных в базисной плоскости, связано с небольшой величиной расщепления квазидублета в кристаллическом поле $\Delta_{cf} \lesssim 0.7$ К. Для определения ориентации локальных легких осей намагничивания $\mathbf{n}_q$ мы выполнили моделирование угловых зависимостей намагниченности при $\mu_0 H = 5$ Тл и $T = 1.9$ К. Наблюдаемые 60° анизотропия намагниченности при вращении магнитного поля в плоскости ab^* с максимумом при $H \| a$ (рис. 2a) и ориентационные зависимости намагниченности в плоскостях ac и b^*c пропорциональные $|\sin\theta_H|$, где θ_H – угол отклонения поля от оси c (рис. 2b, c), указывают на ориентацию локальных осей намагниченности Tb^{3+} вдоль осей второго порядка a, b, $-a-b$ (рис. 5). Это подтверждает моделирование полевых и температурных зависимостей намагниченности и восприимчивости, позволившее определить основные магнитные характеристики, в частности, магнитный момент $\mu_{\text{Tb}} = (8.25 \pm 0.1)\mu_{\text{B}}$, которые далее используются для моделирования поляризации.

Электрическая поляризация рассчитывается как сумма поляризаций в трех $q = 1, 2, 3$ неэквивалентных позициях ионов Tb^{3+} и может быть представлена в виде:

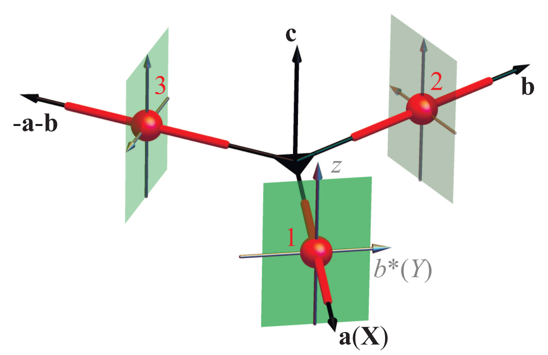

Рис. 5. (Цветной онлайн) Схематическое изображение трех неэквивалентных магнитных позиций ионов Tb^{3+} в TbLGS. Красные стрелки демонстрируют направления изинговских осей, параллельные локальным осям C_2. Локальный электрический дипольный момент индуцируется в плоскостях, перпендикулярных изинговским осям, отмеченных зеленым цветом. Локальная система координат выбрана таким образом, что $\mathbf{X} \| C_{2a}$, $\mathbf{Z} \| c$, ось Y ортогональна X, Z и образует правую тройку векторов

$$\mathbf{P} = \Sigma_q \mathbf{P}_q = \Sigma_q n^q_{Tb}(\boldsymbol{\mu}_q \mathbf{H}) \hat{g}^{(q)}_{ME} \mathbf{H} \chi_q, \qquad (4)$$

где $\chi_q = \tanh(\Delta_q / k_B T)/\Delta_q$– эффективная локальная магнитная восприимчивость квазидублета Tb^{3+}, где $2\Delta_q = 2[(\boldsymbol{\mu}_q\mathbf{H})^2 + \Delta_{cf}^2]^{1/2}$ – его расщепление, а тензор магнитоэлектрического взаимодействия $\hat{g}_{ME}^{\mathrm{loc}}$, имеет 5 отличных от нуля компонент (xx, yy, zz и yz, zy) для локальной симметрии C_2, $n_{\mathrm{Tb}}^q = \frac{1}{3}x_{\mathrm{Tb}}N$ число ионов Tb^{3+} в q-й позиции, x_{Tb} - концентрация ионов Tb, N – общее число редкоземельных ионов (см. дополнительные материалы). В дополнительных материалах приведены выражения для поляризации через симметризованные комбинации эффективных локальных восприимчивостей χ_q $\chi = (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)/3$, $\chi_{123} = (2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3)/3$ и $\chi_{23} = \sqrt{3}(\chi_2 - \chi_3)/3$ с компонентами магнитного поля H, (по аналогии с [33, 36]), которые позволяют разделить вклады в поляризацию в слабых и сильных полях и определить компоненты тензора $\hat{g}_{ME}^{\mathrm{loc}}$ и их значения.

В частности, в слабых магнитных полях $\boldsymbol{\mu}_q\mathbf{H} \ll \Delta_{cf}, k_BT$ температурная и полевая зависимость поляризации P_a определяется квадратичными магнитоэлектрическими восприимчивостями $\alpha_{1,2}(T)$ (1), которые в широком интервале температур ведут себя как $1/T$ (рис. 3d) и определяются, соответственно, g_{YZ} и $g_{XX} - g_{YY}$ компонентами тензора $\hat{g}_{ME}^{\mathrm{loc}}$ (см. дополнительные материалы). В области насыщения магнитных моментов ($\boldsymbol{\mu}_q\mathbf{H} \gg \Delta_{cf}, k_BT$) зависимость $P_a(H)$ становится квазилинейной и независящей от температуры. Например, при $\mathbf{H}\|a$ $P_a(H_a) \approx x_{\mathrm{Tb}}N(g_{XX} - 3g_{YY})H_a/6$. Такой характер зависимости поляризации от поля хорошо соответствует эксперименту (см., например, вставку рис. 3a, демонстрирующую выход поляризации на одинаковый наклон с ростом поля). Это позволяет также связать простыми соотношениями наклоны dP_a/dH вдоль разных направлений поля с компонентами тензора $\hat{g}_{ME}^{\mathrm{loc}}$. В результате из согласованного описания полевых зависимостей $P_a(H, T)$ при различных ориентациях магнитного поля и температурах, определены следующие компоненты $\hat{g}_{ME}^{\mathrm{loc}}$: $g_{XX} \approx 0$, $g_{YY} \approx (1.3 \pm 0.07) \times 10^{-2}$ (Д/Тл) и $g_{YZ} \approx -(-0.2 \pm 0.04) \times 10^{-2}$ (Д/Тл). Поскольку в пределах погрешности $g_{XX} \approx 0$, это означает, что локальная поляризация возникает в плоскости, ортогональной локальной легкой магнитной оси иона (рис. 5) и (рис. 3).

Аналогичным образом нами была рассчитана и проанализирована поляризация вдоль тригональной оси P_c (см. дополнительные материалы). При высоких температурах и небольших полях $(\boldsymbol{\mu}_q\mathbf{H}) \ll k_BT$, Δ_{cf} поляризация $P_c \approx x_{\mathrm{Tb}}Ng_{ZZ}H_aH_c(H_a^2 - 3H_{b^*}^2)/(k_BT)^3/12$, т.е. возникает при отклонении поля от плоскости ab и определяется всего одним микроскопическим параметром g_{ZZ}, пропорциональна H^4T^{-3} (рис. 4a, b) и имеет максимум при $H\|a60°c$. А в больших полях $\boldsymbol{\mu}_qH \gg \Delta_{cf}$, k_BT полевая зависимость P_c, как и для P_a, имеет квазилинейный характер и при $H\|a60°c$ равна $P_c(H_{a60c}) \approx -\frac{1}{6}x_{\mathrm{Tb}}Ng_{ZZ}H_{a60c}$. Это позволяет из наклона dP_c/dH найти g_{ZZ} компоненту тензора магнитоэлектрического взаимодействия $g_{ZZ} \approx (-2.1 \pm 0.07) \times 10^{-2}$ (Д/Тл), которая хорошо описывает наблюдаемые зависимости $P_c(H, T), dP_c/dH^4$ и dP_c/dH (рис. 4). Вклад компоненты магнитоэлектрического тензора g_{ZY}, которая определяет P_c при ориентации H в базисной плоскости, не удалось выявить экспериментально, поэтому g_{ZY} была положена равной нулю (см. дополнительные материалы). Таким образом, найденный набор из трех компонент тензора магнитоэлектрического взаимодействия g_{YY}, g_{YZ} и g_{ZZ} позволяет описать полученные экспериментальные данные в широком диапазоне магнитных полей и температур (рис. 3–4).

В редкоземельных ферроборатах, обладающих схожей с лангаситами пространственной группой $R32$, электрическая поляризация возникает за счет наведения эффективными магнитным и кристаллическим полями дипольного момента в электронных $4f$ оболочках (электронный вклад) и смещения противоположно заряженных ионных подрешеток (ионный вклад) [39]. Мы предполагаем, что аналогичный механизм возникновения индуцированной поляризации проявляется в лагасите TbLGS. Его особенностью является сильная взаимосвязь локального электрического дипольного момента $\mathbf{d}_q$ с локальныым магнитным моментом иона Tb^{3+}, определяемым величиной $\langle\sigma_\eta^{(q)}\rangle = (\boldsymbol{\mu}_q\mathbf{H})\chi_q$:

$$\mathbf{d}_q = \hat{g}_{ME}^{(q)}\mathbf{H}\langle\sigma_\eta^{(q)}\rangle \equiv \hat{g}_{ME}^{(q)}\mathbf{H}\mu_{\mathrm{Tb}}(\mathbf{n}_q\mathbf{H})\chi_q, \qquad (6)$$

С учетом найденных компонент $\hat{g}_{ME}^{(q)}$ локальный дипольный момент возникает в плоскости, ортогональной изинговской оси (рис. 5), имеет наибольшее значение вдоль тригональной оси c и достигает величины ~ 0.1 Д в 5 Тл. При вращении слабого магнитного поля ($\boldsymbol{\mu}_qH \ll \Delta_{cf}$) компоненты индуцированного локального дипольного момента, $d_Y \sim g_{YY}H_XH_Y + g_{YZ}H_XH_Z$, $d_Z \sim g_{ZZ}H_XH_Z$ – квадратичны по компонентам поля и плавно меняются при изменении его ориентации. В области насыщения магнитных моментов ($\boldsymbol{\mu}_qH \gg \Delta_{cf}$), когда эффективная локальная восприимчивость $\chi_q \approx |\boldsymbol{\mu}_q\mathbf{H}|^{-1}$, дипольный момент линеен по полю и зависит от знака проекции последнего на локальную изинговскую ось: $d_Y \sim g_{YY}\mathrm{sign}(H_X)H_Y + g_{YZ}\mathrm{sign}(H_X)H_Z$, $d_Z \sim g_{ZZ}\mathrm{sign}(H_X)H_Z$.

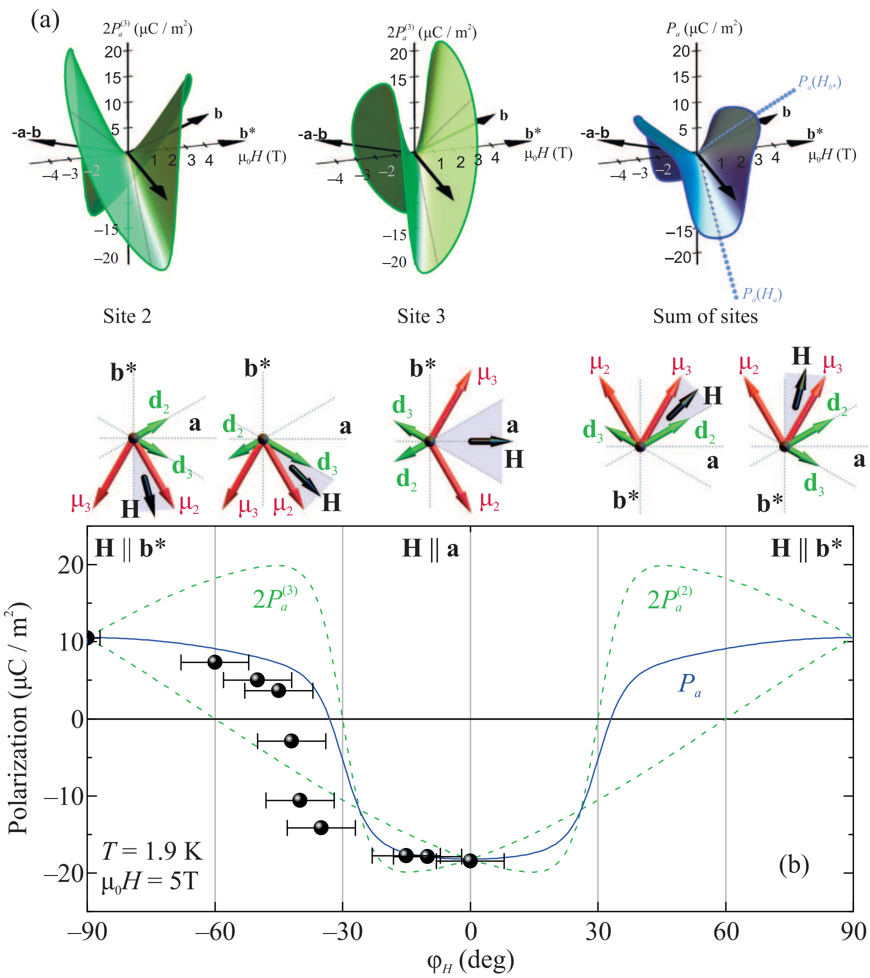

Рис. 6. (Цветной онлайн) "Переключение" поляризации при вращении магнитного поля в плоскости ab^* при $T = 1.9$ K. (a) – Полевая зависимость поляризаций в локальных позициях 2, 3 ($P_a^{(2),(3)}$) и суммарной поляризации $P_a(H, \varphi_H)$ (вклад в P_a от позиции 1 отсутствует в силу $g_{XX} \approx 0$). По радиусу отложена величина магнитного поля, а в плоскости – отклонение от оси a. Точки для P_a при $H \| a$ и $H \| b$ – экспериментальные данные. (b) – Экспериментальная (точки) и теоретическая (синяя кривая) угловая зависимость P_a в плоскости ab в области насыщения магнитных моментов при $T = 1.9$ K и $\mu_0 H = 5$ Тл (погрешность по углу связана со сложностью установки ориентации образца при промежуточных углах). Зеленые пунктирные линии – вклад в поляризацию от позиций 2 и 3 (см. огибающие на рис.а). Схемы сверху демонстрируют изменение знака эффективного локального дипольного момента $\mathbf{d}_q$ (зеленый) при нахождении магнитного поля $\mathbf{H}$ в различных секторах относительно магнитных моментов $\boldsymbol{\mu}_q$ (красный). Скачкообразное изменение вклада в P_a от позиций 3 и 2 при углах, соответственно, $-30°$ и $30°$ связано с изменением направления намагниченности в локальной позиции

Модель предсказывает возможность скачкообразной переориентации вектора $\mathbf{d}_q$ при вращении магнитного поля и, как следствие, резкое изменения знака поляризации. В частности, при повороте магнитного поля в плоскости ab^* на угол φ_H от $-90°$ до $90°$ вклад в P_a определяется суперпозицией индуцированных дипольных моментов позиций 2 и 3 (вклада от позиции 1 нет в силу $g_{XX} \approx 0$). При $\varphi_H \sim -30°$ и $+30°$ происходит переориентация (перемагничивание) магнитных моментов,соответственно, в позициях 3 и 2, что приводит к изменению направлений локальных дипольных моментов и, в результате, изменению знака поляризации P_a скачком (рис. 6), резкость которого определяется температурой и полем и максимальна при $|\boldsymbol{\mu}_q \mathbf{H}| \gg \Delta_{cf}, k_B T$. Проведенные измерения P_a в этой геометрии полностью подтверждают резкую смену знака поляризации при вращении магнитного поля в плоскости ab.

Таким образом, индуцированная магнитным полем электрическая поляризация определяется локальной намагниченностью парамагнитного редкоземельного иона и его взаимодействием с окружением.

Под действием магнитного поля происходит искажение электронной оболочки и локального окружения редкоземельного иона (одноионный механизм [10]). Это приводит к наведению локального дипольного момента, величина и направление которого определяется локальным окружением редкоземельного иона.

Заключение. В работе выполнены комплексные, экспериментальные и теоретические исследования, магнитных и магнитоэлектрических свойств лангасита TbLGS, которые позволили впервые обнаружить индуцированную магнитным полем анизотропную электрическую поляризацию и установить ее взаимосвязь с микроскопическими магнитоэлектрическими параметрами. Характерной особенностью поведения разных компонент поляризации является их переход от нелинейной к квазилинейной полевой зависимости при низких температурах в больших магнитных полях и сильная зависимость от ориентации поля. Последняя проявилась в обнаруженном резком "переключении" знака поляризации при вращении магнитного поля в базисной плоскости.

Анализ магнитных свойств показал, что основным состоянием некрамерсовского иона Tb^{3+} в кристаллическом поле симметрии C_2 является квазидублет, отделенный от возбужденных уровней и определяющий основной вклад в сильно анизотропный магнитный момент. Установлено, что изинговские оси Tb^{3+} направлены вдоль локальных осей второго порядка a, b, $-a-b$. С учетом данного основного состояния Tb^{3+} в кристаллическом поле разработана микроскопическая модель для описания индуцированной полем электрической поляризации TbLGS, которая предполагает суперпозицию локальных поляризаций одноионного происхождения, связанных с ионами Tb^{3+} в неэквивалентных позициях и зависящих от их эффективных локальных магнитных восприимчивостей.

Из совокупности экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне магнитных полей и температур, мы определили компоненты тензора магнитоэлектрического взаимодействия. Показано, что индуцированный эффективный электрический дипольный момент возникает в плоскости, ортогональной направлению изинговской оси, а его величина достигает 0.1 Дебая в поле 5 Тл. При переориентации намагниченности ионов Tb^{3+} происходит скачкообразная переориентация эффективного локального диполя и изменение знака поляризации. Именно с этим обстоятельством связано и обнаруженное в нашей работе изменение знака поляризации P_a при вращении поля в плоскости ab. При этом в Tb лангасите, в силу сильной локальной магнитной анизотропии ионов Tb^{3+}, это происходит весьма резко при углах отклонения магнитного поля на $\sim \pm 30°$ от оси a и может рассматриваться как своеобразное переключение между разными локально поляризованными состояниями, в которых поляризация практически не зависит от ориентации поля (рис. 6b).

Таким образом, проведенные исследования TbLGS лангасита выявили ключевую роль основного состояния иона Tb^{3+} в кристаллическом поле в формировании магнитоэлектрических свойств и их взаимосвязи с его локальными магнитными характеристиками. В этой связи представляет интерес изучить проявление такой взаимосвязи для других типов редкоземельных ионов в замещенных лангаситах, например, изотропного иона Gd^{3+} и анизотропного Dy^{3+}.

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. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials", Nature **442**, 759 (2006).
2. M. M. Vopson, "Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications", Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **40**, 223 (2015).
3. M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, "The evolution of multiferroics", Nat. Rev. Mater. **1**, 16046 (2016).
4. J.-H. Cho and W. Jo, "A Brief Review on Magnetoelectric Multiferroic Oxides", J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. **34**, 149 (2021).
5. M. Bibes and A. Barthelemy, "Multiferroics-Towards-a-magnetoelectric-memory", Nat. Mater. **7**, 425 (2008).
6. W. Kleemann, "Magnetoelectric spintronics", J. Appl. Phys. **114**, 1 (2013).
7. F. Matsukura, Y. Tokura, and H. Ohno, "Control of magnetism by electric fields", Nat. Nanotechnol. **10**, 209 (2015).
8. N. A. Spaldin and R. Ramesh, "Advances in magnetoelectric multiferroics", Nat. Mater. **18**, 203 (2019).
9. Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, "Multiferroics of spin origin", Rep. Prog. Phys. **77**, 76501 (2014).
10. G. A. Gehring, "On the microscopic theory of the magnetoelectric effect", Ferroelectrics **161**, 275 (1994).
11. А. К.Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, Е. Н. Попова, "О

магнитоэлектрических эффектах в ферроборате гадолиния $GdFe_3(BO_3)_4$, Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005) [A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Y.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, and E.A. Popova, "Magnetoelectric effects in gadolinium iron borate $GdFe_3(BO_3)_4$", JETP Lett. **81**, 272 (2005)].

12. K.C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu, Giant magnetoelectric effect in $HoAl_3(BO_3)_4$, Phys. Rev. B **83**, 180417 (2011).
13. 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, "Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов", ФНТ **36**, 640 (2010) [A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.P. Pyatakov, S.S. Krotov, K.I. Kamilov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.K. Zvezdin, A.M. Kuz'menko, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudimand, and V.L. Temerov, "Magnetoelectric and magnetoelastic properties of rare-earth ferroborates", Low Temp. Phys. **36**, 511 (2010).
14. В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, "Магнитоэлектрический эффект в алюмоборате иттербия $YbAl_3(BO_3)_4$", Письма в ЖЭТФ **105**, 430 (2017) [V.Y. Ivanov, A.M. Kuzmenko, and A.A. Mukhin, "Magnetoelectric effect in ytterbium aluminum borate $YbAl_3(BO_3)_4$", JETP Lett. **105**, 435 (2017)].
15. А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова, "Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $NdFe_3(BO_3)_4$", Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006) [A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev, A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, A.V. Kuvardin, E.A. Popova, "Magnetoelectric and magnetoelastic interactions in $NdFe_3(BO_3)_4$ multiferroics", JETP Lett. **83**, 509 (2006)].
16. A.M .Kadomtseva, Y.F. Popov, G.P. Vorob'ev, N.V. Kostyuchenko, A.I. Popov, A.A. Mukhin, and V.Yu. Ivanov, "High-temperature magnetoelectricity of terbium aluminum borate: The role of excited states of the rare-earth ion", Phys. Rev. B **89**, 014418 (2014).
17. B.V. Mill, A.V. Butashin, G.G. Kodzhabagyan, E.L. Belokoneva, and N.V. Belov, "Modified rare-earth gallates with the structure of $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$", Dokl. Akad. Nauk SSSR **264**(6), 1385 (1982).
18. B.V. Mill and Y.V. Pisarevsky, "Langasite-type materials: from discovery to present state", Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition (Cat. No. 00CH37052) (IEEE, Kansas City, MO, USA, 2000), p. 133; DOI: 10.1109/FREQ.2000.887343.
19. J. Sato, H. Takeda, H. Morikoshi, K. Shimamura, P. Rudolph, T. Fukuda, "Czochralski growth of $RE_3Ga_5SiO_{14}$ (RE = La, Pr, Nd) single crystals for the analysis of the influence of rare earth substitution on piezoelectricity", J. Cryst. Growth **191**, 746 (1998).
20. T. Iwataki, H. Ohsato, K. Tanaka, H. Morikoshi, J. Sato, and K. Kawasaki, "Mechanism of the piezoelectricity of langasite based on the crystal structures", J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1409 (2001).
21. K. Marty, P. Bordet, V. Simonet, M. Loire, R. Ballou, C. Darie, J. Kljun, P. Bonville, O. Isnard, P. Lejay, B. Zawilski, and C. Simon, "Magnetic and dielectric properties in the langasite-type compounds: $A_3BFe_3D_2O_{14}$ (A = Ba, Sr, Ca; B = Ta, Nb, Sb; D = Ge, Si)", Phys. Rev. B **81**, 054416 (2010).
22. K. Marty, V. Simonet, E. Ressouche, R. Ballou, P. Lejay, and P. Bordet, "Single Domain Magnetic Helicity and Triangular Chirality in Structurally Enantiopure $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$", Phys. Rev. Lett. **101**, 247201 (2008).
23. S.A. Pikin and I.S. Lyubutin, "Phenomenological model of multiferroic properties in langasite-type crystals with a triangular magnetic lattice", Phys. Rev. B **86**, 064414 (2012).
24. С.А. Пикин, И.С. Любутин, А.П. Дудка, "Кристаллическая и спиновая хиральность в мультиферроиках со структурой типа лангасита и кристаллах $Fe_{1-x}Co_xSi$", Кристаллография **60**, 794 (2015).
25. 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, "$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$: A New Multiferroic with a 2D Triangular Fe^{3+} Motif", Chem. Mater. **21**, 156 (2009).
26. N. Lee, Y.J. Choi, and S.W. Cheong, "Magnetic control of ferroelectric polarization in a self-formed single magnetoelectric domain of multiferroic $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$", Appl. Phys. Lett. **104**, 072904 (2014).
27. H. Narita, Y. Tokunaga, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, and Y. Takahashi, "Observation of nonreciprocal directional dichroism via electromagnon resonance in a chiral-lattice helimagnet $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$", Phys. Rev. B **94**, 094433 (2016).
28. M. Ramakrishnan, E. Constable, A. Cano et al. (Collaboration), "Field-induced double spin spiral in a frustrated chiral magnet", npj Quantum Mater. **4**, 60 (2019).
29. E. Barts and M. Mostovoy, "Magnetic particles and strings in iron langasite", npj Quantum Mater. **6**, 104 (2021).
30. A.Yu. Tikhanovskii, V.Yu. Ivanov, A.M. Kuzmenko, A.M. Balbashov, Z. Wang, V. Skumryev, and A.A. Mukhin, "Magnetoelectric phenomena in Fe langasites", Phys. Rev. B **105**, 104424 (2022).

31. I. Lyubutin, S. Starchikov, I. Troyan, Y. Nikiforova, M. Lyubutina, and A. Gavriliuk, "Pressure induced spin crossover and magnetic properties of multiferroic $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ Molecules **25**, 3808 (2020).
32. P. Bordet, I. Gelard, K. Marty, A. Ibanez, J. Robert, V. Simonet, B. Canals, R. Ballou, and P. Lejay, "Magnetic frustration on a Kagome lattice in $R_3Ga_5SiO_{14}$ langasites with R = Nd, Pr", J. Phys. Condens. Matter **18**, 5147 (2006).
33. A. Yu. Tikhanovskii, V. Yu. Ivanov, A. M. Kuzmenko, E. Constable, A. Pimenov, and A. A. Mukhin, "Effect of local distortions on magnetic and magnetoelectric properties of paramagnetic $Pr_3Ga_5SiO_{14}$ langasite", Phys. Rev. B **110**, 014409 (2024).
34. A. Yu. Tikhanovskii, V. Yu. Ivanov, A. M. Kuzmenko, A. Stunault, O. Fabelo, E. Ressouche, V. Simonet, R. Ballou, I. A. Kibalin, A. Pimenov, A. A. Mukhin, and E. Constable, "Resolving the local distortions of Ising-like moments in magnetoelectric Ho-doped langasite", Phys. Rev. B **109**, 214433 (2024).
35. L. Weymann T. 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, "Unusual magnetoelectric effect in paramagnetic rare-earth langasite", npj Quantum Mater. **5**, 61 (2020).
36. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. Ю. Тихановский, Б. В. Миль, "Магнитоэлектрический эффект в парамагнетике $Nd_3Ga_5SiO_{14}$", Письма в ЖЭТФ **121**, 306 (2025) [A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, A. M. Kuzmenko, A. Yu. Tikhanovskii, and B. V. Mill, "Magnetoelectric Effect in the $Nd_3Ga_5SiO_{14}$ Paramagnet", JETP Lett. **121**, 292 (2025)].
37. A. M. Balbashov and S. K. Egorov, "Apparatus for growth of single crystals of oxide compounds by floating zone melting with radiation heating", J. Cryst. Growth **52**, 498 (1981).
38. М. Е. Ворончихина, А. В. Матасов, В. Ю. Иванов, Л. Д. Исхакова, А. М. Кузьменко, М. А. Сысоев, А. А. Мухин, "Предел растворимости и микроструктура редкоземельных элементов в монокристаллах и керамиках соединений $(La_{1-x}R_x)_3Ga_5SiO_{14}$ (R = Gd-Ho)", Неорганические материалы **60**, 740 (2024) [M. E. Voronchikhina, A. V. Matasov, V. Yu. Ivanov, L. D. Iskhakova, A. M. Kuzmenko, M. A. Sysoev, and A. A. Mukhin, "Solubility Limit and Microstructure of Rare-Earth Elements in $(La_{1-x}R_x)_3Ga_5SiO_{14}$ (R = Gd-Ho)", Single Crystals and Ceramic Solid Solutions.Inorganic Materials **60**, 1238 (2024)].
39. A. I. Popov, D. I. Plokhov, and A. K. Zvezdin, "Quantum theory of magnetoelectricity in rare-earth multiferroics: Nd, Sm, and Eu ferroborates", Phys. Rev. B **87**, 024413 (2013).