

Тихан

Тихановский Артем Юрьевич

**Магнитные и магнитоэлектрические
свойства лангаситов**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук».

**Научный
руководитель:**

Мухин Александр Алексеевич

кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник отдела субмиллиметровой спектроскопии центра лазерной физики и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

**Официальные
оппоненты:**

Любутин Игорь Савельевич

доктор физ.-мат. наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, академик РАН, главный научный сотрудник лаборатории материалов с сильными электронными корреляциями и экстремальных состояний вещества Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения национального исследовательского центра "Курчатовский институт"

Пятаков Александр Павлович

доктор физ.-мат. наук, профессор РАН, профессор кафедры физики колебаний Физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Ведущая
организация:**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Защита состоится 26 января 2026 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.223.03 при ИОФ РАН по адресу: г. Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН <https://diss.gpi.ru/all/>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.223.03

кандидат физико-математических наук

Александр Валентинович Осадчий

тел. +7(499) 503-8780



Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Мультиферроики – соединения, сочетающие в себе более одного типа упорядочения, например магнитное и электрическое [1, 2], в последние годы являются объектом интенсивного исследования [3, 4]. В них возможно управление одновременно магнитными и электрическими свойствами, что представляет большой практический интерес для создания цифровых устройств и может значительно уменьшить диссипацию энергии в них [5, 6, 7].

Большое значение для потенциальных приложений имеет величина магнитоэлектрической связи, знание механизмов которой в конкретных веществах является необходимым условием целенаправленного поиска и создания таких магнитоэлектрических материалов. Однако, несмотря на активные исследования магнитоэлектрических явлений, их физические механизмы и особенности проявления в различных системах все еще далеки от полного понимания. Кроме того, магнитные и электрические свойства, как правило, слабо связаны и не так часто сосуществуют в материалах [8, 9].

Одними из интересных в этом смысле материалов являются соединения, принадлежащие к так называемой группе лангаситов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [10], в которых проявляются сильные пьезоэлектрические и нелинейные оптические эффекты [11, 12], а в недавнем времени в них были обнаружены магнитоэлектрические свойства [13, 14]. Выявление условий возникновения магнитоэлектрического эффекта в лангаситах и изучение его нетривиальных проявлений являются ключом к пониманию соответствующих микроскопических механизмов. Уникальное сочетание нарушенной локальной симметрии с макроскопической симметрией редкоземельных лангаситов, а также сложная спиральная магнитная структура в железосодержащих лангаситах обуславливают появление необычных магнитных и магнитоэлектрических свойств. Исследование этих явлений существенно расширяет и углубляет представления о природе магнитоэлектрического эффекта. При этом прояснение механизмов магнитоэлектрического взаимодействия создаёт основу для целенаправленного

поиска и проектирования материалов с электрически управляемым магнитным порядком и пониженной энергозатратой переключения, что открывает перспективы для энергоэффективных элементов памяти, логики и высокочувствительных сенсоров. Совокупность указанных факторов определяет актуальность дальнейших исследований в данном направлении. Механизмы магнитоэлектрического взаимодействия в лангаситах впервые были установлены в работах, выполненных под руководством А. А. Мухина при непосредственном участии соискателя.

Цели и задачи исследования

Целью данной работы является разработка теоретических подходов для описания магнитных и магнитоэлектрических свойств парамагнитных редкоземельных лангаситов $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0,05$), $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0,015, 0,05$) и антиферромагнитных железосодержащих лангаситов ($\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$), а также выяснение механизмов возникновения магнитоэлектрического эффекта в этих соединениях. Для достижения указанных целей научным руководителем диссертации были поставлены следующие задачи:

1. Разработать микроскопическую модель, описывающую магнитные свойства редкоземельных лангаситов с учетом особенностей основного состояния редкоземельного иона в кристаллическом поле с нарушенной локальной симметрией.
2. С учетом особенностей магнитной анизотропии редкоземельных лангаситов развить микроскопическую и разработать феноменологическую модели магнитоэлектрического эффекта в этих соединениях. Апробировать модели на ряде конкретных составов и объяснить физические механизмы возникновения магнитоэлектрического эффекта.
3. С учетом сложной иерархии обменных взаимодействий и симметрии построить модель для сокращённого описания магнитной структуры железосодержащих лангаситов и ее эволюции во внешнем магнитном поле.
4. В рамках сокращенной модели магнитной структуры железосодержащих

лангаситов, объяснить причины возникновения магнитоэлектрического эффекта в них. Выполнить моделирование экспериментальных полевых зависимостей электрической поляризации.

Научная новизна работы

1. В редкоземельных лангаситах установлена и теоретически описана связь магнитных и магнитоэлектрических свойств с их локальными характеристиками, учитывающими искажения кристаллического окружения редкоземельного иона.
2. Впервые построена модель магнитной структуры редкоземельных лангаситов, учитывающая основное состояние редкоземельных ионов (Pr, Tb, Ho), находящихся в позициях с нарушенной локальной симметрией, и на ее основе выполнено моделирование магнитных и магнитоэлектрических свойств ряда таких соединений.
3. Впервые предложена модель сложной спиральной магнитной структуры железосодержащих Fe лангаситов, позволившая в сокращенном виде описать поведение магнитной структуры во внешнем магнитном поле.
4. Впервые показано, что электрическая поляризация в железосодержащих лангаситах возникает за счет переориентации тройной магнитной спирали в области малых полей и ее скоса в области сильных магнитных полей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе результаты [A1-A4] позволили установить причины возникновения магнитоэлектрического эффекта в лангаситах. В редкоземельных лангаситах, с парамагнитными ионами (Pr, Tb, Ho), установлена взаимосвязь низкой локальной симметрии окружения магнитного иона со специфическими особенностями магнитных и магнитоэлектрических свойств. Сформулирована модель для сокращённого описания сложной магнитной структуры с двойной киральностью в железосодержащих Fe лангаситах, которая позволила впервые описать магнитные и магнитоэлектрические свойства этих соединений. Полученные результаты не только расширяют используемые подходы для теоретического описания механизмов возникновения магнитоэлектрического

эффекта, но и дают возможность целенаправленного поиска путей его практического применения. Они создают научную основу для синтеза новых типов мультиферроиков с заданными магнитными и электрическими характеристиками. Это открывает перспективы разработки функциональных материалов для сенсорики, спинтроники и энергоэффективной электроники.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования является феноменологический подход Ландау к описанию магнито- и магнитоэлектрических свойств в сочетании с симметричным (теоретико-групповым) анализом лангаситов и валидацией моделей посредством сопоставления с экспериментальными данными.

Методы, примененные в данной диссертации, включают: теоретические методы описания магнитных и магнитоэлектрических свойств, симметричный теоретико-групповой анализ в рамках теории фазовых переходов Ландау, моделирование, численные расчеты и аналитические методы. Для реализации численного моделирования и проведения расчетов был использован язык программирования Python с применением библиотеки SciPy, а также пакет Wolfram Mathematica.

В работе разработаны аналитические и численные математические модели, описывающие физические явления, а также проведены численные эксперименты. Для этого были применены методы численного интегрирования, численного решения дифференциальных уравнений, а также методы оптимизации и минимизации функционала.

Все проведенные расчеты, моделирование и анализ данных были основаны на общепринятых методах теоретической физики и современном аппарате математического моделирования. Корректность полученных результатов подтверждена их согласованием с экспериментальными данными, что позволило сделать конкретные выводы о магнитных и магнитоэлектрических свойствах исследуемых лангаситов и разработать подходы к их описанию.

Экспериментальные данные, использованные при моделировании, были

получены соавторами работ [A1-A4] на монокристаллах редкоземельных и железосодержащих лангаситов.

Положения, выносимые на защиту

1. Сочетание общей (глобальной) симметрии кристалла и более низкой локальной симметрии окружения редкоземельных ионов, искаженной из-за случайного распределения Ga и Si в окружении редкоземельного иона, определяет специфические магнитные и магнитоэлектрические свойства редкоземельных лангаситов.
2. В $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ температурные зависимости магнитной и магнитоэлектрической восприимчивостей определяются распределением расщепления двух нижних синглетов в кристаллическом поле, обусловленным случайным распределением Ga и Si в окружении редкоземельного иона.
3. В $(\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ изинговские оси направлены вдоль осей второго порядка, а нарушения локальной симметрии слабо влияют на магнитные и магнитоэлектрические свойства. Локальная поляризация возникает под действием внешнего магнитного поля в плоскостях, ортогональных изинговским осям, и обусловлена одноионным механизмом.
4. Случайное распределение Ga и Si приводит к увеличению числа неэквивалентных магнитных позиций в $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0,015, 0,05$). Пространственное распределение изинговских осей ионов Ho^{3+} определяет наблюдаемые магнитные свойства этого соединения.
5. Индуцированная магнитным полем электрическая поляризация в железосодержащих лангаситах обусловлена переориентацией магнитной спирали в области слабых магнитных полей и ее скосом в сильных полях.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность приведенных в работе результатов обоснована подробными теоретическими выкладками, учитывающими симметричные свойства лангаситов, корректностью выводов и преобразований, а также вычислениями, согласующимися с экспериментальными данными. Полученные результаты и сформулированные в работе выводы были апробированы на 5 международных и

9 российских научных конференциях. Обоснованность выводов и рекомендаций подтверждена публикациями результатов в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Основные результаты представлены на конференциях: «The Moscow International Symposium on Magnetism» (MISM – 2017, MSU, Moscow), международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах » (НМММ, МИРЭА, Москва, 2018 и 2024 г.), школе-конференции молодых учёных «Прохоровские недели» (2019, 2020, 2022 и 2023 г., ИОФ РАН, г. Москва), на Всероссийской научной конференции МФТИ (2019 и 2021 г., МФТИ, г. Долгопрудный), на Всероссийской конференции «Проблемы Физики Твёрдого Тела и Высоких Давлений» (2020 г. и 2022 г.), на международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2020 г., МГУ, Москва), на II-ой конференции «Квантовые материалы и технологии на нанометровой шкале» (26 ноября 2020 г., ИОФ РАН, г. Москва) и VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EastMag, 22-26 августа 2022 г., г. Казань).

Публикации

По результатам работы опубликовано 18 печатных работ, включая 4 статьи в журналах из списка ВАК и 14 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Автором проведено комплексное теоретическое исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $(\text{La}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0,015, 0,05$). Учитывая основное состояние редкоземельных ионов в кристаллическом поле окружения с нарушенной локальной симметрий, автор построил модели индуцированных полем анизотропных магнитных структур, в рамках сформулированных моделей выполнил моделирование магнитных и магнитоэлектрических свойств соединений и определил микроскопические особенности проявления магнитных и магнитоэлектрических свойств соединений. Автором проведено теоретическое исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств железосодержащих

лангаситов, построена модель магнитной структуры соединений и в ее рамках выполнено моделирование их магнитных и магнитоэлектрических свойств.

Структура и объем диссертации

Работа состоит из введения, трех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 147 страниц, включая 34 рисунка и 10 таблиц. Список литературы содержит 115 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и представлены выносимые на защиту научные положения, определяющие научную новизну диссертационной работы.

В первой главе приводится литературный обзор магнитоэлектрического эффекта. В (§1.1) приведена короткая историческая справка об истории исследований магнитоэлектричества. В (§1.2-§1.4) отражены основные термины, используемые при обсуждении механизмов возникновения магнитоэлектрического эффекта, а также приведены примеры соединений, в которых они проявляются. Сведения о свойствах лангаситов отражены в последних трех параграфах первой главы. В частности, особенности кристаллической структуры в (§1.5), магнитных и магнитоэлектрических свойств редкоземельных лангаситов (§1.6), а также Fe лангаситов (§1.7).

Вторая глава диссертации посвящена исследованию магнитных и магнитоэлектрических свойств редкоземельных лангаситов $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PGS), $(\text{La}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (TbLGS) и $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0,015, 0,05$) (HoLGS).

Для описания магнитных и магнитоэлектрических свойств редкоземельных лангаситов с нарушенной локальной симметрией C_2 , обусловленной случайным заполнением Ga и Si позиций 2d в локальном окружении редкоземельного иона, в (§2.1) предложен эффективный спин гамильтониан некрамерсовских редкоземельных ионов. Он учитывает расщепление Δ двух нижних энергетических уровней в кристаллическом поле, Зеемановскую энергию, Ван-Флекавский вклад и дополнительную поправку в расщепление в более высоком порядке теории возмущений по полю [15], показывающую влияние возбужденных уровней на основной квазидублет.

Нарушение локальной симметрии приводит к случайному искажению кристаллического поля, в результате возникает большое число неэквивалентных позиций. В (§2.2) сформулирована модель, в рамках которой распределение расщепления кристаллического поля описывается функцией Рэлея, а магнитная

подсистема шестью неэквивалентными позициями, связанными операциями симметрии C_2 и C_3 , и обладающими распределением ориентаций осей легкого намагничивания, описываемым двумерным распределением Гаусса.

С учетом квазидублетного основного состояния редкоземельного иона в кристаллическом поле и распределенной модели магнитной структуры с шестью подрешетками, в (§2.3) построена свободная энергия q -ой позиции в локальной системе координат, которая используется для вычисления намагниченности и локальной поляризации.

Минимизацией свободной энергии редкоземельного иона в q -ой позиции, по вектору магнитного поля $\mathbf{H}$ и суммированием по неэквивалентным позициям q в (§2.4) получена намагниченность $\mathbf{M}$ редкоземельных лангаситов PGS, TbLGS и HoLGS. В ней учтены: вклад в намагниченность от нижнего квазидублета; Ван-Флековский вклад; влияние возбужденных уровней, приводящее к отклонению от изинговского поведения; а также эффективное слагаемое, учитывающее переходы внутри возбужденных уровней во втором порядке теории возмущений.

Полученное выражение для намагниченности использовано для определения параметров магнитной структуры PGS, TbLGS и HoLGS (§2.4) и описания их магнитных свойств в полях до 5 Тл (Рисунок 1) и при температурах до 200 К.

В рамках диссертационной работы удалось установить, что распределение расщепления квазидублета σ сильно проявляется в PGS. Однако в TbLGS и HoLGS, в силу малости средней величины расщепления, распределение может проявляться только при температурах ниже 1,9 К, за пределами имеющихся экспериментальных данных.

Моделирование угловых зависимостей намагниченности (Рисунок 1) во всех исследуемых лангаситах позволило определить среднюю ориентацию осей анизотропии в локальных позициях $(\bar{\alpha}, \bar{\beta})$, а также их дисперсию $(\sigma_{\alpha}, \sigma_{\beta})$.

В PGS ось легкого намагничивания направлена в b^*c плоскости под углом - 45,5°, а искаженные позиции, связанные операцией симметрии C_2 , оказываются эквивалентными. В этом соединении, в силу большой величины расщепления квазидублета, насыщения магнитных моментов в полях до 5 Тл не происходит, что не позволяет определить дисперсию ориентаций осей анизотропии.

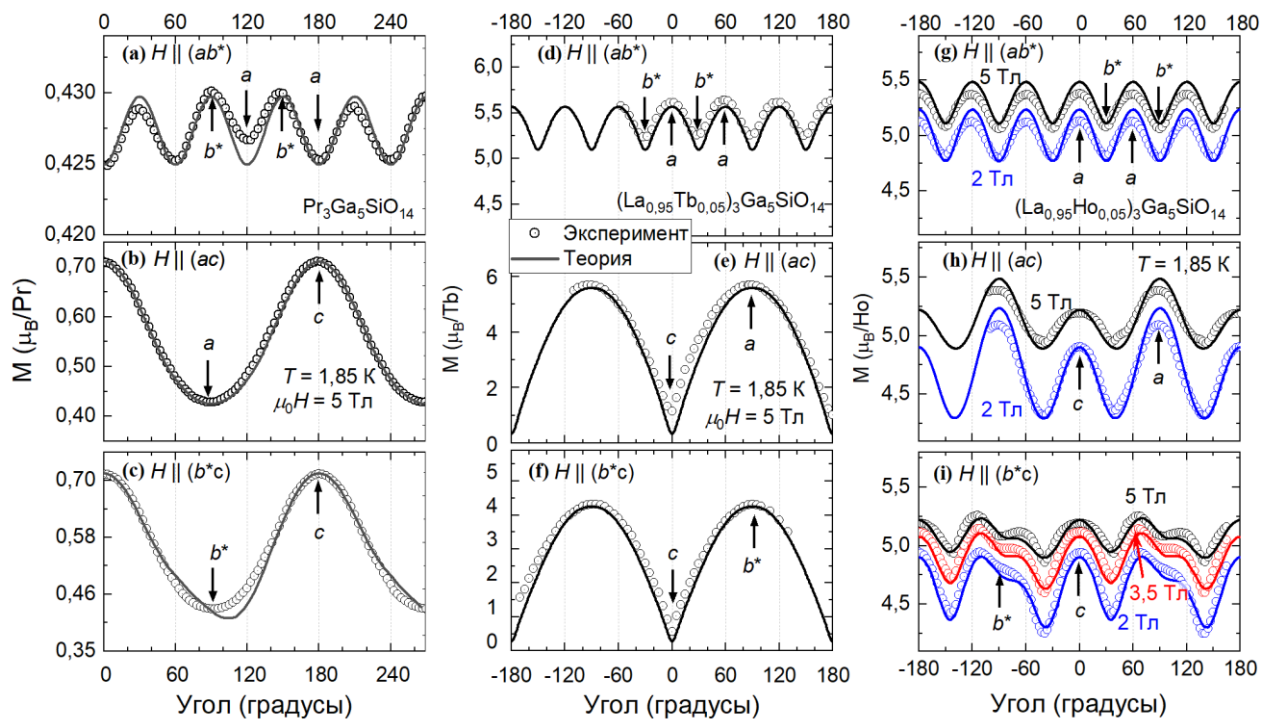


Рисунок 1 - Угловые зависимости намагниченности PGS (a-c), TbLGS ($x \approx 0,05$) (d-f) и HoLGS ($x \approx 0,045$) (g-h) в плоскостях: ab^* (a), (d), (g), ac (b), (e), (h) и b^*c (c), (f), (i) при температуре $T = 1,85$ К во внешнем магнитном поле $\mu_0 H = 5$ Тл – черный, 3,5 Тл – красный, и 2 Тл – синий. Открытые символы – эксперимент, сплошные линии – теория.

В TbLGS нарушения локальной симметрии слабо влияют на ориентацию осей анизотропии. Они оказываются направлены вдоль осей второго порядка a , b , $-a-b$, при этом, дисперсии их ориентации не обнаружено, что подтверждается резкими минимумами намагниченности в плоскостях ac и b^*c . Как и в PGS, позиции, связанные операцией симметрии C_2 , оказываются эквивалентными.

В HoLGS нарушение локальной симметрии сильно влияет на ориентацию осей анизотропии. В соединении существует 6 неэквивалентных позиций, связанных операциями симметрии C_2 и C_3 . Изинговская ось в одной из позиций отклонена на угол $\sim 32^\circ$ от оси a и на угол $\sim -4^\circ$ от плоскости ac . При этом, ориентации изинговских осей обладают значительной дисперсией $6,7^\circ$ и 8° . Это приводит к необычному поведению угловых зависимостей намагниченности, в том числе наличию трех минимумов в плоскости b^*c (Рисунок 1i). Предложенная модель позволила описать не только статические магнитные свойства соединения, но и экспериментальные данные по дифракции поляризованный нейтронов.

Помимо ориентаций осей легкого намагничивания, согласованное моделирование угловых и полевых зависимостей намагниченности позволило определить концентрацию редкоземельных ионов (n_R) в частично замещенных TbLGS и HoLGS, распределение величины расщепления в кристаллическом поле и его среднее значение ($\bar{\Delta}_{cf}$), а также магнитный момент основного квазидублета (μ_0) редкоземельных ионов.

Параметры основного состояния редкоземельных ионов характеризующие индуцированную полем магнитную структуру PGS, TbLGS и HoLGS приведены в Таблице 1, они использованы для описания индуцированной магнитным полем электрической поляризации в (§2.5).

Таблица 1 – Характеристики основного квазидублета ионов Pr^{3+} , Tb^{3+} и Ho^{3+} в лангаситах PGS, TbLGS и HoLGS: σ – параметр распределения расщепления в кристаллическом поле со средней величиной $\bar{\Delta}_{cf}$, μ_0 – магнитный момент квазидублета, $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$ – углы, определяющие среднее отклонение магнитного момента (оси анизотропии) в позиции «1+» от оси a и оси c , соответственно, с дисперсиями σ_α , σ_β их гауссового распределения.

Параметр	PGS	TbLGS	HoLGS
n_R	100%	$5,00 \pm 0,05\%$	$(1,45 \pm 0,05)\%$ $(4,45 \pm 0,05)\%$
σ	$11,5 \pm 1,0 \text{ K}$	0	0
$\bar{\Delta}_{cf}$	$14,4 \pm 1,4 \text{ K}$	$\lesssim 0,7 \text{ K}$	$\lesssim 1,5 \text{ K}$
μ_0	$(2,34 \pm 0,07)\mu_B$	$(8,25 \pm 0,02)\mu_B$	$(9,4 \pm 0,1)\mu_B$
$\bar{\alpha}$	$90^\circ \pm 1^\circ$	0	$\sim 32^\circ$
$\bar{\beta}$	$-45,5^\circ \pm 1^\circ$	0	$\sim -4^\circ$
σ_α	0	0	$6,7^\circ$
σ_β	0	0	8°

При описании электрической поляризации в PGS и TbLGS (§2.5) было учтено основное состояние редкоземельного иона в кристаллическом поле с нарушенной локальной симметрией и построена свободная энергия системы с учетом

магнитоэлектрического взаимодействия. Показано, что поляризация кристалла определяется суперпозицией локальных поляризаций, которые зависят от эффективных локальных магнитных восприимчивостей ионов и связаны операциями симметрии кристалла.

В PGS среднее расщепление квазидублета в кристаллическом поле велико и насыщение магнитных моментов Pr^{3+} не происходит в исследованных экспериментально полях до 5 Т. Это позволяет перейти от микроскопического подхода описания электрической поляризации, к упрощенному феноменологическому с учетом симметрии кристалла. Установлено, что при температурах выше 1,9 К и в магнитных полях до 5 Тл поляризация в базисной плоскости $P_{a,b*}$ пропорциональна сумме эффективных локальных магнитных восприимчивостей и квадратична по компонентам магнитного поля (Рисунок 2а). Поляризация вдоль тригональной оси (P_c) возникает из-за неэквивалентности позиций и соответствующих восприимчивостей ионов Pr^{3+} в поле и пропорциональна H^4 в слабых магнитных полях (Рисунок 2с).

Анализ температурных зависимостей квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{1,2}(T)$ (Рисунок 2b), характеризующих поляризацию $P_{a,b*}$, и магнитоэлектрической восприимчивости $\alpha^{(4)}(T)$ (Рисунок 2с), характеризующей поляризацию P_c , показал, что при низких температурах их поведение определяется распределением расщепления квазидублета в кристаллическом поле.

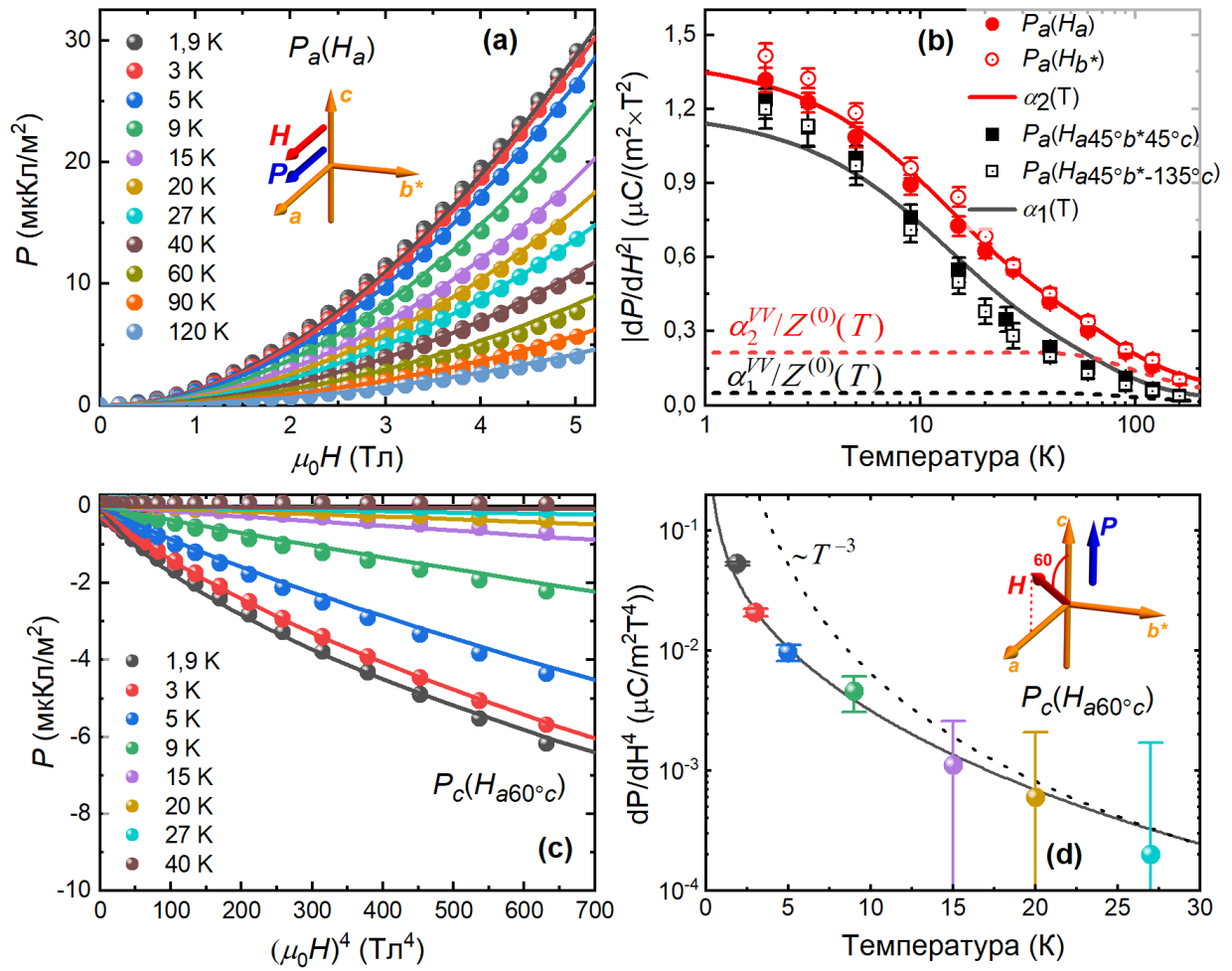


Рисунок 2 - (a) Полевые зависимости электрической поляризации P_a в PGS индуцированной магнитным полем $H \parallel a$ при различных температурах. (b) Температурные зависимости квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{1,2}(T)$ при $H \parallel a, b^*, a45^\circ b^* \pm 45^\circ c$, полученные из полевых зависимостей P_a , $\alpha_{1,2}^{VV}$ – Ван-Флековские вклады в поляризацию, $Z^{(0)}$ – статистическая сумма в отсутствии магнитного и электрического полей. (c) Зависимости электрической поляризации P_c от $(\mu_0 H)^4$ при различных температурах. Поле отклонено на угол 60° от оси c в плоскости ac . (d) Температурная зависимость dP/dH^4 , демонстрирующая отклонение от $\alpha^{(4)}(T) \sim T^{-3}$ при низких температурах. Символы – эксперимент, сплошные линии – теория.

В TbLGS расщепление квазидублета в кристаллическом поле мало, поэтому сильная анизотропия локальной намагниченности изинговских ионов Tb^{3+} также сильно проявляется в электрической поляризации. Линейная зависимость электрической поляризации от магнитного поля связана с насыщением магнитных моментов в полях свыше 1 Тл (см. Рисунок 3а).

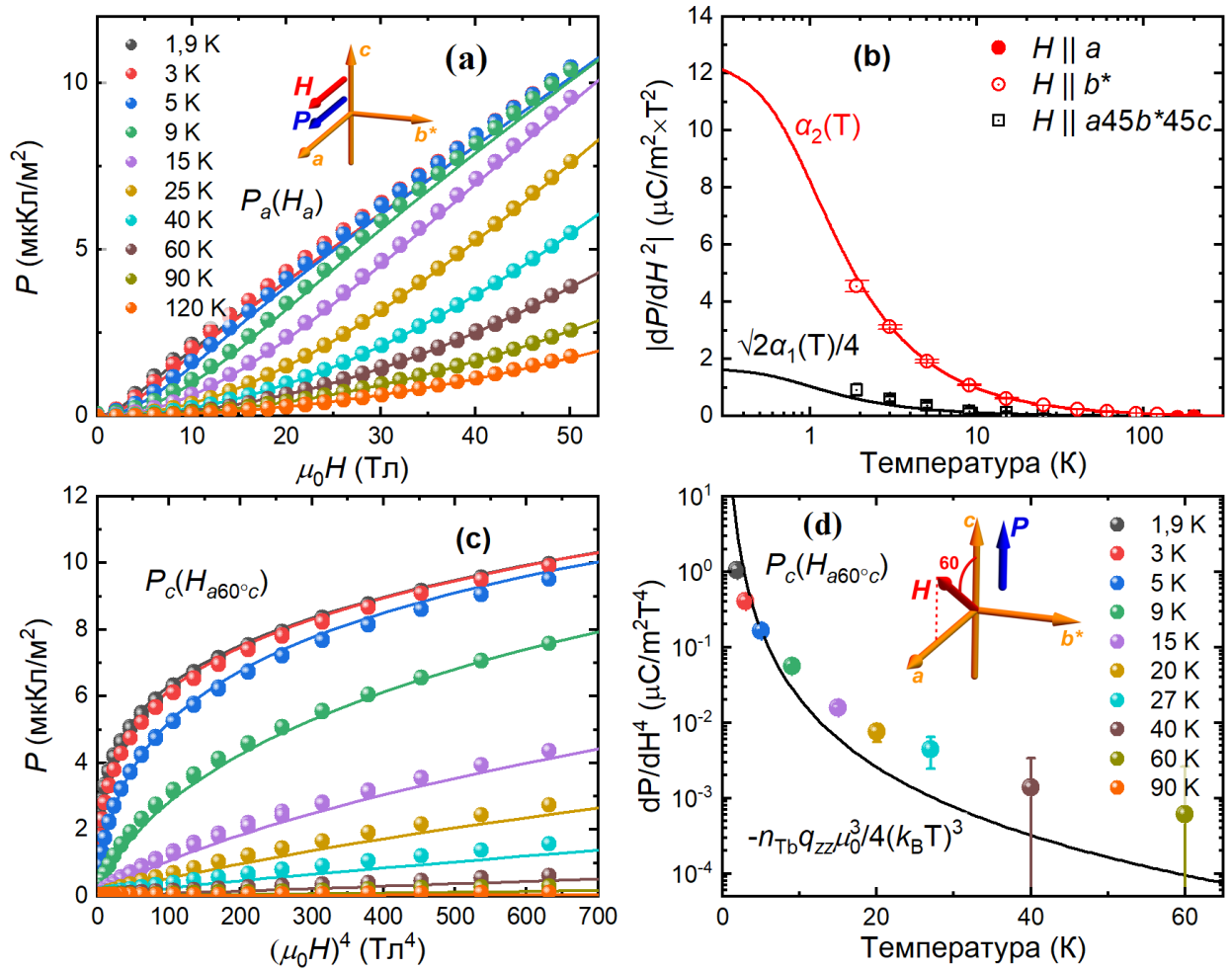


Рисунок 3 - (а) Полевые зависимости электрической поляризации P_a в TbLGS ($x \approx 0.05$) индуцированной магнитным полем $H \parallel a$ при различных температурах. (b) Температурные зависимости квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{1,2}(T)$ при $H \parallel a, b^*, a45^\circ b^* 45^\circ c$, полученные из полевых зависимостей P_a . (c) Зависимости электрической поляризации P_c от $(\mu_0 H)^4$ при различных температурах. Поле отклонено на угол 60° от оси c в плоскости ac . (d) Температурная зависимость $dP/dH^4 \sim T^{-3}$. Символы – эксперимент, сплошные линии – теория.

Для описания индуцированной магнитным полем электрической поляризации в TbLGS была использована модель основного состояния иона Tb^{3+} , найденная из магнитных данных (§2.2), и конкретизирована свободная энергия с учетом магнитоэлектрического взаимодействия (§2.3). Минимизацией последней по вектору электрического поля E_q' в локальной системе координат q -ой позиции и суммированием по всем позициям TbLGS (§2.4), получено выражение, описывающее индуцированную магнитным полем H электрическую

поляризацию:

$$\mathbf{P} = \sum_q \mathbf{P}_q = \frac{xN}{3} \sum_q \mu_0 (\mathbf{n}_q \mathbf{H}) \hat{g}_{ME}^{(q)} \mathbf{H} \chi_q(\mathbf{H}, T), \quad (1)$$

где $\chi_q(\mathbf{H}, T)$ – эффективная локальная магнитная восприимчивость, μ_0 – магнитный момент квазидублета, $\mathbf{n}_q$ – направление изинговской оси, x – концентрация ионов Tb³⁺, N – общее число редкоземельных ионов на см³, $\hat{g}_{ME}^{(q)}$ – тензор микроскопических (локальных) констант магнитоэлектрического взаимодействия в q -ой позиции.

Тензор микроскопических (локальных) констант при наличии локальной симметрии C_2 , имеет пять компонент:

$$\hat{g}_{ME}^{loc} = \begin{pmatrix} g_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & g_{YY} & g_{YZ} \\ 0 & g_{ZY} & g_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Локальная система координат в позиции «1» совпадает с кристаллографической: $X \parallel C_{2a}$, $Z \parallel c$, ось Y ортогональна X , Z и образует правую тройку векторов, а локальные системы координат в позициях «2», «3» связаны с позицией «1» операцией симметрии C_3 .

Компоненты g_{xx} , g_{yy} и g_{yz} определяют электрическую поляризацию в базисной плоскости P_{a,b^*} (Рисунок 3а,б), в том числе ее квадратичные магнитоэлектрические восприимчивости, которые слабо меняются при температурах ниже 1 К и имеют конечное значение при $T \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \alpha_1(T) &= -g_{yz} \frac{\mu_0 x N}{2 \bar{\Delta}_{cf}} \tanh \frac{\bar{\Delta}_{cf}}{k_B T} \\ \alpha_2(T) &= (g_{xx} - g_{yy}) \frac{\mu_0 x N}{4 \bar{\Delta}_{cf}} \tanh \frac{\bar{\Delta}_{cf}}{k_B T}, \end{aligned} \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

Компоненты g_{zy} и g_{zz} определяют поляризацию вдоль тригональной оси P_c . При $H \parallel a60^\circ$ только компонента g_{zz} определяет вклад в P_c в выражении (1) (Рисунок 3с,д). Он пропорционален $(\mu_0 H)^4 T^{-3}$ в области слабых магнитных полей и становится квазилинейным в области насыщения магнитных моментов. Компонента g_{zy} оказалась пренебрежимо малой.

Таким образом, для описания поляризации предложен микроскопический подход, учитывающий суперпозицию допускаемых симметрией локальных

поляризаций, определяемых параметрами магнитной структуры (ориентацией изинговских осей, магнитным моментом и локальной магнитной восприимчивостью) и локальными микроскопическими магнитоэлектрическими параметрами ионов Tb^{3+} . Это позволило выявить связь между макроскопической и локальной поляризацией и показать, что последняя определяется ориентацией индуцированного локального электрического дипольного момента, величина которого достигает $\sim 0,7$ Д на ион в поле 5 Тл.

В третьей главе приведены результаты теоретического исследования магнитных и магнитоэлектрических свойств железосодержащих лангаситов при низких температурах.

При температурах ниже $T_N \approx 27$ К система антиферромагнитно упорядочивается в структуру, обладающую двойной магнитной киральностью: ориентация магнитных моментов под углами $\pm 120^\circ$ в базисной плоскости ab^* и их спиральное вращение по и против часовой стрелки вдоль тригональной оси c . В (§3.1) сформулирована упрощенная модель магнитной структуры соединений, учитывающая иерархию обменных взаимодействий в нем.

Для описания магнитных и магнитоэлектрических свойств из Фурье компонент магнитных моментов $S_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}_m)$ (где v – номер позиции, $\mathbf{r}_m$ вектор, характеризующий положение m -ой базисной плоскости вдоль оси c , $\mathbf{k}$ – волновой вектор) построены симметризованные комбинации, включающие вектор ферромагнетизма $\mathbf{F}$ и два вектора антиферромагнетизма $\mathbf{B}_{1,2}$.

Анализ обменной части термодинамического потенциала при $T = 0$ показал, что магнитная структура с $\mathbf{F} \neq \mathbf{0}$ и $\mathbf{B}_{1,2} = \mathbf{0}$ оказывается энергетически невыгодной, а в системе реализуется конфигурация с $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ и $\mathbf{B}_{1,2} \neq \mathbf{0}$. Это, с учетом насыщения магнитных моментов при низких температурах $S^2 = |S_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}_m)|^2$, позволило описать ориентацию произвольно ориентированной тройной магнитной спирали железосодержащих лангаситов всего двумя параметрами: φ – полярный угол, характеризующий ориентацию спирали в плоскости ab^* , и ω – отклонение плоскости спирали от тригональной оси.

В (§3.2) построен термодинамический потенциал железосодержащих

лангаситов и исследованы их магнитные свойства. Под действием магнитного поля спираль переориентируется и скашивается, в результате возникает дополнительная однородная намагниченность $\mathbf{M}$, связанная с векторами антиферромагнетизма $\mathbf{B}_{1,2}$ и определяемая: магнитным полем $\mathbf{H}$, магнитными восприимчивостями перпендикулярно ($\chi_{\perp}$) и параллельно ($\chi_{\parallel}$) плоскости спирали и константой анизотропии (K), удерживающей спираль в базисной плоскости ab^* . Оценка последних получена из моделирования магнитных свойств соединения.

Анализ намагниченности показал, что при ориентации магнитного поля в базисной плоскости в поле $H_{sf}^2 = K/(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})$ происходит спин-флоп переход, при котором плоскость магнитной спирали переориентируется перпендикулярно магнитному полю (т.е. $\omega = \pi/2 \rightarrow \omega = 0$). При отклонении магнитного поля от базисной плоскости ($\theta_H \neq 0$ – угол отклонения поля от плоскости ab^*) спин-флоп переход размывается и становится менее выраженным, плоскость спирали, при этом, непрерывно переориентируется, что приводит к понижению симметрии и появлению индуцированной электрической поляризации.

С использованием симметричного анализа в (§3.3) установлена и детально проанализирована связь электрической поляризации в базисной плоскости (P_{a,b^*}) с введенными в рамках сокращенного описания параметрами порядка.

В области слабых магнитных полей ($H \ll H_{sf}$) поляризация квадратично зависит от величины магнитного поля и меняет знак при смене знака проекции магнитного поля на ось c ($P(\theta_H) = -P(-\theta_H)$) (например, $P_a \sim H^2 \sin 2\theta_H \sin \phi_H$ см. Рисунок 4а), а ее величина определяется отклонением спирали от базисной плоскости $\omega \approx \pi/2 + (H/H_{sf})^2 \sin 2\theta_H/2$.

В поле величиной $H^2 \sim H_{sf}^2 \cos 2\theta_H$ происходит переориентация магнитной спирали перпендикулярно направлению магнитного поля. При небольших отклонениях поля от плоскости ab поляризация остается малой вплоть до значения поля ~ 4 Тл, выше которого происходит резкий рост (Рисунок 4б) за счет переориентации плоскости магнитной спирали перпендикулярно полю. Резкое увеличение поляризации в магнитном поле до 8 Тл, при его небольших отклонениях от базисной плоскости, может указывать на вклад от обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория.

В сильных магнитных полях ($H \gg H_{sf}$) поляризация достигает экстремума, после чего ее абсолютная величина начинает уменьшаться (Рисунок 4с). Наблюдаемые изменения поведения электрической поляризации в сильных полях (выше 10 Тл) связаны со скосом спирали и вкладом разрешенных симметрией магнитоэлектрических членов, включая индуцированную полем намагниченность, вероятно, возникающую из-за наличия одноионной анизотропии или обменных взаимодействий Fe-Fe.

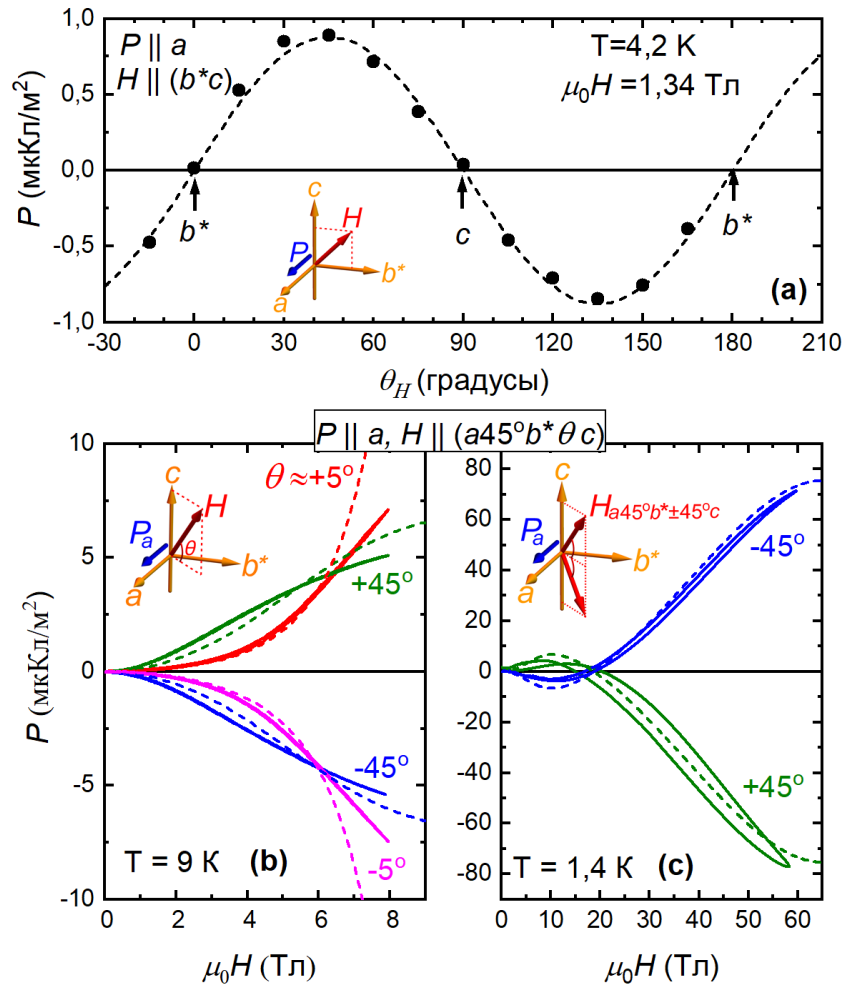


Рисунок 4 – (а) Угловая зависимость поляризации $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ вдоль оси a , индуцированной магнитным полем $\mu_0 H = 1,34$ Тл в плоскости b^*c , при температуре $T = 4,2$ К (черные точки). Зависимости a компоненты электрической поляризации от магнитного поля H при его отклонении от плоскости ab^* на угол θ к оси c в вертикальной плоскости, пересекающей ab^* под углом 45° к оси a (b) в полях до 8 Тл при $T = 9$ К и (с) импульсных полях до 60 Тл при $T = 1,4$ К. Вставки показывают взаимную ориентацию магнитного поля и поляризации. Сплошные линии – эксперимент, пунктирные – расчет.

Основные результаты диссертационной работы

Проведено теоретическое исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0,05$) и $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0,015$ и $0,045$). Проведено комплексное теоретическое исследование магнитоэлектрического эффекта в железосодержащих лангаситах при низких температурах. Основные **выводы** диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Разработана модель для теоретического анализа магнитных и магнитоэлектрических свойств лангаситов с редкоземельными ионами. Модель учитывает не только особенности основного состояния редкоземельного иона в кристаллическом поле, но и нарушения его локальной C_2 симметрии за счет случайного распределения Ga и Si в окружении редкоземельного иона. Показано, что наличие таких искажений в различных позициях, связанных осями симметрии второго (C_2) и третьего (C_3) порядка, восстанавливает макроскопическую тригональную симметрию кристалла, что сокращает число феноменологических параметров и позволяет (с единых позиций) описать наблюдаемые магнитные и магнитоэлектрические свойства лангаситов $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $(\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \approx 0,015$ и $0,05$).
2. Установлено, что в $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ температурные зависимости магнитной и магнитоэлектрической восприимчивостей определяются распределением расщепления двух нижних синглетов в искаженном кристаллическом поле.
3. Показано, что в $(\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ изинговские оси направлены вдоль осей второго порядка, а нарушения локальной симметрии слабо влияют на магнитные и магнитоэлектрические свойства. Локальная поляризация, индуцированная внешним магнитным полем, лежит в плоскостях, ортогональных изинговским осям и определяется одноионным механизмом.
4. Установлено, что в лангасите $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \approx 0,015$ и $0,05$) искажения кристаллического поля увеличивают число (с трех до шести) неэквивалентных магнитных позиций Ho^{3+} с изинговскими осями, обладающими

распределением ориентаций в пространстве, что определяет наблюдаемую анизотропию магнитных свойств.

5. На основании подробного теоретико-группового анализа магнитных и магнитоэлектрических свойств железосодержащих лангаситов установлена связь поляризации с магнитными параметрами порядка во внешнем магнитном поле. Получено сокращенное описание спиральной магнитной структуры произвольной ориентации через ее главные (обменные) компоненты. Согласованно описаны экспериментальные данные по магнитоэлектрическому эффекту в различных геометриях в широком диапазоне магнитных полей и предложены механизмы его проявления.

Перспективы дальнейших исследований лангаситов прежде всего связаны с расширением работ на составы с другими редкоземельными ионами $R = Nd, Dy, Gd, \dots$. Представляет интерес выяснение влияния на их электронную структуру и основное состояние нарушений локальной симметрии C_2 и связанные с этим механизмы формирования магнитных и магнитоэлектрических свойств. В более широком контексте целесообразно искать аналогичные эффекты в других классах соединений, где случайное распределение немагнитных ионов в локальном окружении редкоземельных магнитных ионов может столь же эффективно модулировать магнитные и магнитоэлектрические свойства.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

A1. Effect of local distortions on magnetic and magnetoelectric properties of paramagnetic $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ langasite / A. Yu. Tikhanovskii, V. Yu. Ivanov, A. Kuzmenko [et al.] // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2024. – Т. 110. – № 1. – С. 014409. – DOI 10.1103/PhysRevB.110.014409

A2. Resolving the local distortions of Ising-like moments in magnetoelectric Ho-doped langasite / A. Yu. Tikhanovskii, V. Yu. Ivanov, A. M. Kuzmenko [et al.] // Physical Review B. - Condensed Matter and Materials Physics. – 2024. – Т. 109. – № 21. – С. 214433. – DOI 10.1103/PhysRevB.109.214433

A3. Влияние локальной анизотропии редкоземельного иона на макроскопические магнитные свойства лангасита $(\text{La}_{0.985}\text{Ho}_{0.015})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / А. Ю. Тихановский, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. А. Мухин // Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки. – 2024. – Т. 514. – № 1. – С. 34–39. – DOI 10.31857/S2686740024010056

A4. Magnetoelectric phenomena in Fe langasites / A. Yu. Tikhanovskii, V. Yu. Ivanov, A. M. Kuzmenko [et al.] // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2022. – Т. 105. – № 10. – С. 104424. – DOI 10.1103/PhysRevB.105.104424

Список цитированной литературы

1. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. – 2006. – Т. 442. – № 7104. – С. 759-765.
2. Vopson, M. M. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications / M. M. Vopson // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2015. – Т. 40. – № 4. – С. 223-250.
3. The evolution of multiferroics / M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin // Nature Reviews Materials. – 2016. – Т. 1. – № 8. – С. 16046.
4. Cho, J.-H. A Brief Review on Magnetoelectric Multiferroic Oxides / J.-H. Cho, W. Jo // Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. – 2021. – Т. 34. – № 3. – С. 149-166.
5. Kleemann, W. Magnetoelectric spintronics / W. Kleemann // Journal of Applied

Physics. – 2013. – Т. 114. – № 2. – С. 1-4.

6. Matsukura, F. Control of magnetism by electric fields / F. Matsukura, Y. Tokura, H. Ohno // Nature Nanotechnology. – 2015. – Т. 10. – № 3. – С. 209-220.

7. Spaldin, N. A. Advances in magnetoelectric multiferroics / N. A. Spaldin, R. Ramesh // Nature Materials. – 2019. – Т. 18. – № 3. – С. 203-212.

8. Hill, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? / N. A. Hill // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Т. 104. – № 29. – С. 6694-6709.

9. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 / B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin // Nature Materials. – 2004. – Т. 3. – № 3. – С. 164-170.

10. Absolute structure of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ langasite crystals / B. A. Maksimov, V. N. Molchanov, B. V. Mill [и др.] // Crystallography Reports. – 2005. – Т. 50. – № 5. – С. 751-758.

11. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT) / J. Bohm, R. B. Heimann, M. Hengst [и др.] // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Т. 204. – № 1-2. – С. 128-136.

12. Mechanism of the piezoelectricity of langasite based on the crystal structures / T. Iwataki, H. Ohsato, K. Tanaka [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Т. 21. – № 10-11. – С. 1409-1412.

13. Unusual magnetoelectric effect in paramagnetic rare-earth langasite / L. Weymann, L. Bergen, T. Kain [и др.] // npj Quantum Materials. – 2020. – Т. 5. – № 1. – С. 61.

14. Lee, N. Magnetic control of ferroelectric polarization in a self-formed single magnetoelectric domain of multiferroic $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ / N. Lee, Y. J. Choi, S. W. Cheong // Applied Physics Letters. – 2014. – Т. 104. – № 7. – С. 1-5.

15. Редкоземельные ионы в магнитно упорядоченных кристаллах / А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов. – Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. – 296 с.