

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

На правах рукописи

Тиханов

Тихановский Артем Юрьевич

Магнитные и магнитоэлектрические свойства лангаситов

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
Мухин Александр Алексеевич

Москва 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Литературный обзор	11
1.1 История исследований магнитоэлектрического эффекта	11
1.2 Магнетоэлектрики	15
1.3 Мультиферроики I-типа	17
1.4 Мультиферроики II-типа.....	21
1.5 Общие сведения о лангаситах	26
1.6 Редкоземельные лангаситы.....	28
1.7 Железосодержащие лангаситы	34
Глава 2. Редкоземельные лангаситы	39
2.1 Спин-гамильтониан редкоземельного иона в лангасите.....	39
2.2 Модель магнитной структуры	42
2.3 Свободная энергия редкоземельного иона в лангасите	46
2.4 Магнитные свойства редкоземельных лангаситов.....	47
2.4.1 Магнитные свойства $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PGS).....	48
2.4.2 Магнитные свойства $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (TbLGS)	56
2.4.3 Магнитные свойства $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (HoLGS)	60
2.4.4 Сравнение магнитных свойств редкоземельных лангаситов	71

2.5 Электрическая поляризация в редкоземельных лангаситах	74
2.5.1 Поляризация в $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PGS)	78
2.5.2 Поляризация в $(\text{La}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (TbLGS)	85
2.5.3 Сравнение магнитоэлектрических свойств редкоземельных лангаситов ..	95
Глава 3. Железосодержащие лангаситы	97
3.1 Параметры порядка	97
3.2 Термодинамический потенциал и магнитные свойства	106
3.3 Магнитоэлектрические свойства	111
Заключение	125
Благодарности	127
Публикации автора по теме диссертации	128
Перечень сокращений и условных обозначений	131
Список литературы	137

Введение

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, 8].

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 [9, 10].

Одними из интересных в этом смысле материалов являются соединения, принадлежащие к так называемой группе лангаситов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [11], в которых проявляются сильные пьезоэлектрические и нелинейные оптические эффекты [12, 13, 14], а в недавнем времени в них были обнаружены магнитоэлектрические свойства [15, 16]. 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 симметрией, 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.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 История исследований магнитоэлектрического эффекта

Первые обсуждения взаимосвязи между магнитными и электрическими свойствами появились в 1894 в работе П. Кюри [17], он предположил существование веществ, в которых возможно намагничивание под действием электрического поля и электризация под действием магнитного поля. Позже, в 1926 году, Дебаем [18] был предложен термин «магнитоэлектричество».

Три значительных прорыва в области магнитоэлектричества были достигнуты в 1960 году. Первое - Ландау представил математическую формулировку магнитоэлектрического эффекта [19]. Второе - Дзялошинский теоретически показал, что в Cr_2O_3 [20] возможна линейная взаимосвязь между магнитными и электрическими свойствами (так называемый линейный магнитоэлектрический эффект). Позже, предсказание Дзялошинского было экспериментально подтверждено при исследовании монокристаллов Cr_2O_3 , в которых продемонстрировано появление электрической поляризации под действием магнитного поля [21, 22]. Однако эти важные достижения не привели к бурному росту исследований в области магнитоэлектрических свойств (Рисунок 1), основной причиной стало слабое взаимодействие между магнитной и электрической подсистемами в этом соединении.

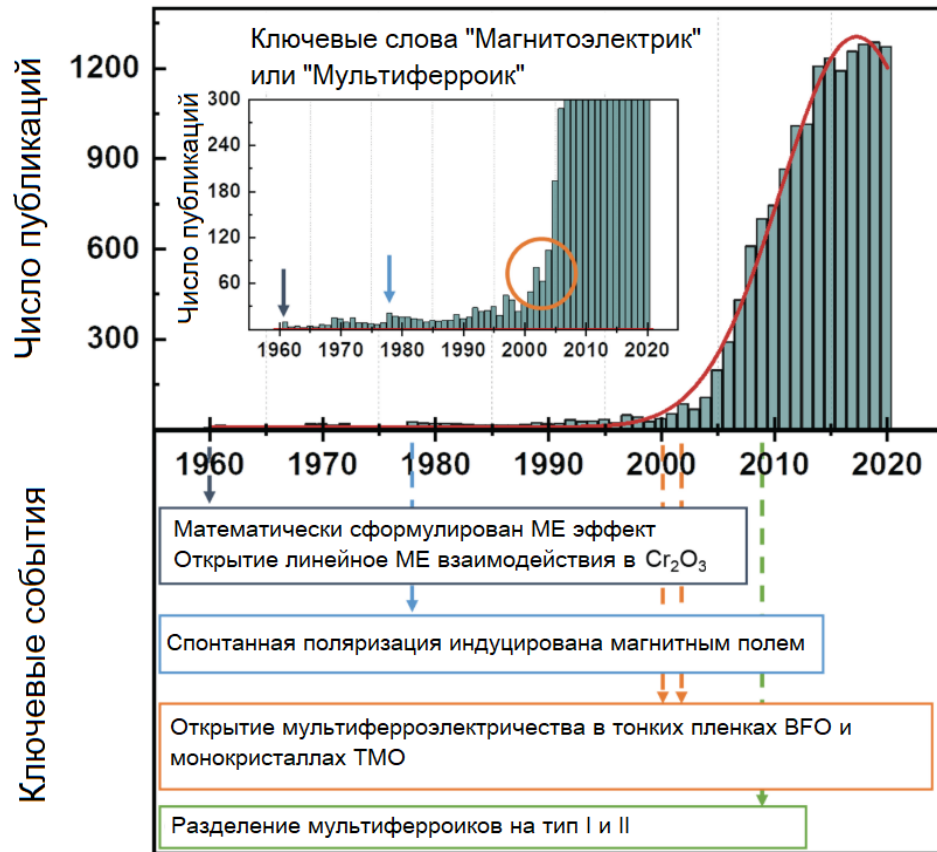


Рисунок 1 - Число публикаций в год по ключевым словам «магнито-электрик» или «мультиферроик» [4].

Открытия, совершенные в 1960 году, не привлекли повышенного внимания исследователей к магнитоэлектрикам и мультиферроикам. Согласно работе [3], основу для будущего роста интереса заложили два других события. В 1978 году было показано, что спиральное упорядочение магнитных моментов в Cr_2BeO_4 нарушает все элементы симметрии, тем самым делая соединение потенциальным сегнетоэлектриком [23]. В 1994 году на конференции по магнитоэлектрическим явлениям были сформулированы основные концепции, лежащие в основе современных исследований мультиферроиков, в том числе был впервые использован термин «мультиферроики» - соединения, сочетающие два и более упорядочения (магнетизм, сегнетоэлектричество и спонтанные деформации) [24].

В 2000 году в работе "Why are there few magnetic ferroelectrics?" [9] были выявлены фундаментальные причины существования малого количества мультиферроиков. (а) С точки зрения групп симметрии кристалла, есть только 13

точечных групп, которые допускают одновременно как намагниченность, так и спонтанную электрическую поляризацию. (б) Проявление этих свойств совершенно различно; общепринято, что сегнетоэлектричество является свойством диэлектриков, в то время как магнитные материалы зачастую обладают проводимостью. Таким образом, трудно найти материалы со слабой проводимостью, необходимой для одновременных проявлений и магнетизма и сегнетоэлектричества. (в) Магнитные свойства, например, ферромагнетизм и антиферромагнетизм, обусловлены собственными магнитными моментами неспаренных электронов, находящихся на d - и f -орбиталях. С другой стороны, d^0 – орбиталь зачастую играет ключевую роль в проявлении сегнетоэлектрических свойств, поскольку именно d^0 орбиталь образует ковалентную связь с p -орбиталью иона кислорода, что приводит к смещению катионов и, как следствие, к возникновению спонтанной электрической поляризации. В дальнейшем, эти выводы оказались важны с точки зрения поиска однофазных мультиферроиков, в том числе при комнатной температуре [4].

Историческими стали экспериментальные результаты, представленные в работах [25, 26] в 2003 году. В [25] продемонстрировано сосуществование сегнетоэлектричества и антиферромагнитного упорядочения при комнатной температуре в эпитаксиально выращенной тонкой пленке BiFeO_3 (BFO), а в [26], что поляризация в монокристалле TbMnO_3 (ТМО) может контролироваться магнитным полем [26]. Это привело к резкому росту количества исследований и, как следствие, числа публикаций (Рисунок 1) по теме мультиферроиков и магнетоэлектриков.

Микроскопическое происхождение магнетизма чаще всего обусловлено наличием локализованных электронов, в частично заполненных d - или f -оболочках ионов переходных металлов или редкоземельных элементов, у которых имеется соответствующий локализованный спин или магнитный момент. Обменные взаимодействия между ними приводят к магнитному порядку. Ситуация с сегнетоэлектриками отличается. Существует несколько различных микроскопических механизмов возникновения сегнетоэлектричества. В 2009 году

Д. Хомский предложил выделить две группы мультиферроиков [27], основываясь на механизмах возникновения сегнетоэлектричества в соединениях.

Первая группа (мультиферроики I-типа) - включает материалы, в которых сегнетоэлектричество и магнетизм имеют разное происхождение и в значительной степени появляются независимо друг от друга, хотя между ними существует связь. В этих материалах сегнетоэлектричество обычно появляется при более высоких температурах, чем магнетизм, и спонтанная поляризация довольно велика (порядка $10 - 100$ мкКл/см²). Примеры таких материалов - BiFeO_3 ($T_{\text{FE}} \sim 1100$ К, $T_{\text{N}} = 643$ К, $P \sim 90$ мкКл/см²) [25] и YMnO_3 [10] ($T_{\text{FE}} \sim 914$ К, $T_{\text{N}} = 76$ К, $P \sim 6$ мкКл/см²). Вторая группа (мультиферроики II-типа) - это материалы, в которых магнетизм индуцирует сегнетоэлектричество [26, 28], что подразумевает сильную связь между ними. Поляризация в этих материалах обычно значительно меньше ($\sim 10^{-2}$ мкКл/см²), чем в мультиферроиках I-типа. Например, в TbMnO_3 под действием внешнего поля изменение электрической поляризации достигает сотен мкКл/м² [26].

Предложенная схема наиболее часто используется для классификации мультиферроиков в зависимости от отсутствия или наличия индуцированного спинами сегнетоэлектричества. В более позднем обзоре материалов, обладающих мультиферроиками свойствами [4], предложено иное разделение в зависимости от происхождения магнитоэлектрической связи: спин-зарядовая (SCC), спин-решеточная (SLC) и спин-орбитальная (SOC), однако общепринятым остается разделение, предложенное Хомским [27].

Базовые представления о магнитоэлектриках и механизмы возникновения поляризации в двух группах мультиферроиков рассмотрены далее.

1.2 Магнитоэлектрики

В ранних исследованиях соединений, проявляющих магнитоэлектрические свойства, было предложено два основных механизма магнитоэлектрического взаимодействия: одноионный и двухионный [29].

Учет нечетных относительно пространственной инверсии компонент кристаллического поля вместе со спин-орбитальным взаимодействием и внешним электрическим и магнитным полями в спиновом гамильтониане позволяет найти связь магнитных параметров порядка с электрическим полем [30], такая связь называется *однoионным механизмом*. Его главной особенностью является то, что он может проявляться в парамагнитной области. Одноионный механизм магнитоэлектрического взаимодействия активно исследован в редкоземельных ферро- [31, 32, 33, 34, 35] и алюмо-боратах [36, 37, 38] с нецентросимметричной решеткой (пространственная группа $R32$). Теоретический анализ, учитывающий симметрию $RFe_3(BO_3)_4$ и особенности спектра редкоземельного иона в кристаллическом поле, позволил объяснить необычное поведение магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств $NdFe_3(BO_3)_4$ в сильных магнитных полях и выявить корреляции между ними [31], а также связать скачки поляризации с поведением антиферромагнитной структуры в $GdFe_3(BO_3)_4$ [32]. Подробные экспериментальные и теоретические исследования ферроборатов, содержащих другие редкоземельные ионы, представлены в работах [33, 34, 35]. Обнаруженный экспериментально в $HoAl_3(BO_3)_4$ [36] магнитоэлектрический эффект, имел не только гигантское значение (достигал 3600 мКл/м^2 в поле 7 Тл), но и наблюдался при комнатных температурах [37]. Для описания магнитоэлектрического эффекта в $YbAl_3(BO_3)_4$ [38] была предложена теоретическая модель, учитывающая поведение основного крамерсовского дублета иона Yb^{3+} в кристаллическом поле и наличие в спиновом Гамильтониане допускаемых симметрией магнитоэлектрических членов, которая позволила описать магнитоэлектрический эффект в нем. Аналогичный подход используется в данной диссертационной работе для описания магнитных и магнитоэлектрических

свойств редкоземельных лангаситов.

Двухионный механизм подразумевает учет зависимости обменных взаимодействий (изотропного Гейзенберговского и анизотропного взаимодействия Дзялошинского-Мория) от координат магнитных ионов и промежуточных лигандов (например, кислорода) и является доминирующим в материалах с *d*-ионами (например, содержащих Fe, Ni, Co и т.д.). Особенности его проявления будут изложены в разделе Мультиферроики II-типа.

1.3 Мультиферроики I-типа

Мультиферроики I-типа были открыты раньше других и являются более многочисленными. Чаще всего они проявляют сегнетоэлектрические свойства, а критические температуры магнитных и сегнетоэлектрических переходов значительно превышают комнатную температуру. При этом, магнитоэлектрическая связь в них обычно довольно слабая. Выделяют несколько подклассов мультиферроиков I-типа в зависимости от механизма возникновения сегнетоэлектричества.

Сегнетоэлектричество, обусловленное образованием связанной пары (Lone-pair). Механизм основан на пространственной асимметрии, созданной анизотропным распределением несвязанных валентных электронов вокруг ионов (Рисунок 2а). Например, такой механизм приводит к возникновению сегнетоэлектричества при комнатной температуре в BiFeO_3 . В этом материале пара валентных электронов Bi^{3+} на орбитали $6s$ не участвует в sp -гибридизации. Они смещаются от иона Bi^{3+} к октаэдрам FeO_6 , тем самым вызывая появление спонтанной поляризации [25] $P \sim 100$ мкКл/см² ниже температуры Кюри $T_C = 1103$ К [39] вдоль направления $[111]$. Ниже температуры Неля $T_N = 643$ К возникает длинноволновая периодическая антиферромагнитная структура, что позволяет отнести BiFeO_3 к мультиферроикам I-типа. Среди систем с таким механизмом возникновения мультиферроэлектрических свойств, соединение является единственным однофазным мультиферроиком при комнатной температуре, оно обладает большой спонтанной поляризацией и сильной магнитоэлектрической связью. Однако стоит отметить, что под действием магнитного поля в BiFeO_3 возникают аномалии поляризации [40], связанные с изменениями магнитной структуры, поэтому соединение иногда относят как к мультиферроикам I, так и II типа.

Сегнетоэлектричество, обусловленное геометрическими особенностями (Geometric ferroelectricity) возникает из-за структурной неустойчивости, которая нарушает centrosymmetrichную конфигурацию [3]. Например, искажение

кислородных октаэдров приводит к смещению атомов, расположенных между многогранниками (Рисунок 2б). Такое поведение наблюдалось в гексагональных перовскитах, таких как $YMnO_3$, где ион Y смещается под действием диполь-дипольных взаимодействий, искривлений многогранников MnO_5 и слабой регибридизации [4, 41]. Таким образом, возникает электрическая поляризация вдоль определенной оси, которая совпадает с направлением смещения иона Y относительно центра элементарной ячейки. Помимо этого, в $h-YMnO_3$ ($R = Sc, Y, In, Dy-Lu$), утроение элементарной ячейки приводит к сегнетоэлектрическому упорядочению [10, 42, 43] при $T_C \geq 1.200$ К с поляризацией $P_s = 5,6$ мкКл/см², при этом, при $T_N \leq 120$ К возникает магнитное упорядочение [44]. Другим примером является $BaNiF_4$, в котором асимметрия между позициями Ba^{2+} и F - приводит к возникновению спонтанной электрической поляризации [45]. Несмотря на относительно малое значение (~ 0.01 мкКл/см²), она представляет интерес, поскольку оказывается связана со слабым ферромагнитным моментом, который может изменяться под действием электрического поля [45].

Сегнетоэлектричество, обусловленное зарядовым упорядочением (Charge ordering) возникает вследствие упорядочения заряда вокруг локальных позиций ионов и вдоль химических связей, что приводит к локализованной электрической поляризации вдоль определенных направлений [46, 47, 48, 49]. При упорядочении заряда в химических связях, электрическая поляризация индуцируется димеризацией атомов, обусловленной различием величин связи между атомами с одинаковым зарядом. В случае упорядочения заряда в позициях, электрическая поляризация возникает из-за гетерогенной конфигурации заряда, когда атомы в одних и тех же позициях имеют разную валентность и формируют сверхструктуру. Возможность реализации такого типа упорядочения заряда была предложена в содержащем железо $LuFe_2O_4$ [50] и редкоземельном $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ [51]. Однако на данный момент мультиферроики, в которых сегнетоэлектричество может быть обусловлено механизмом зарядового упорядочения, остаются предметом обсуждения [3].

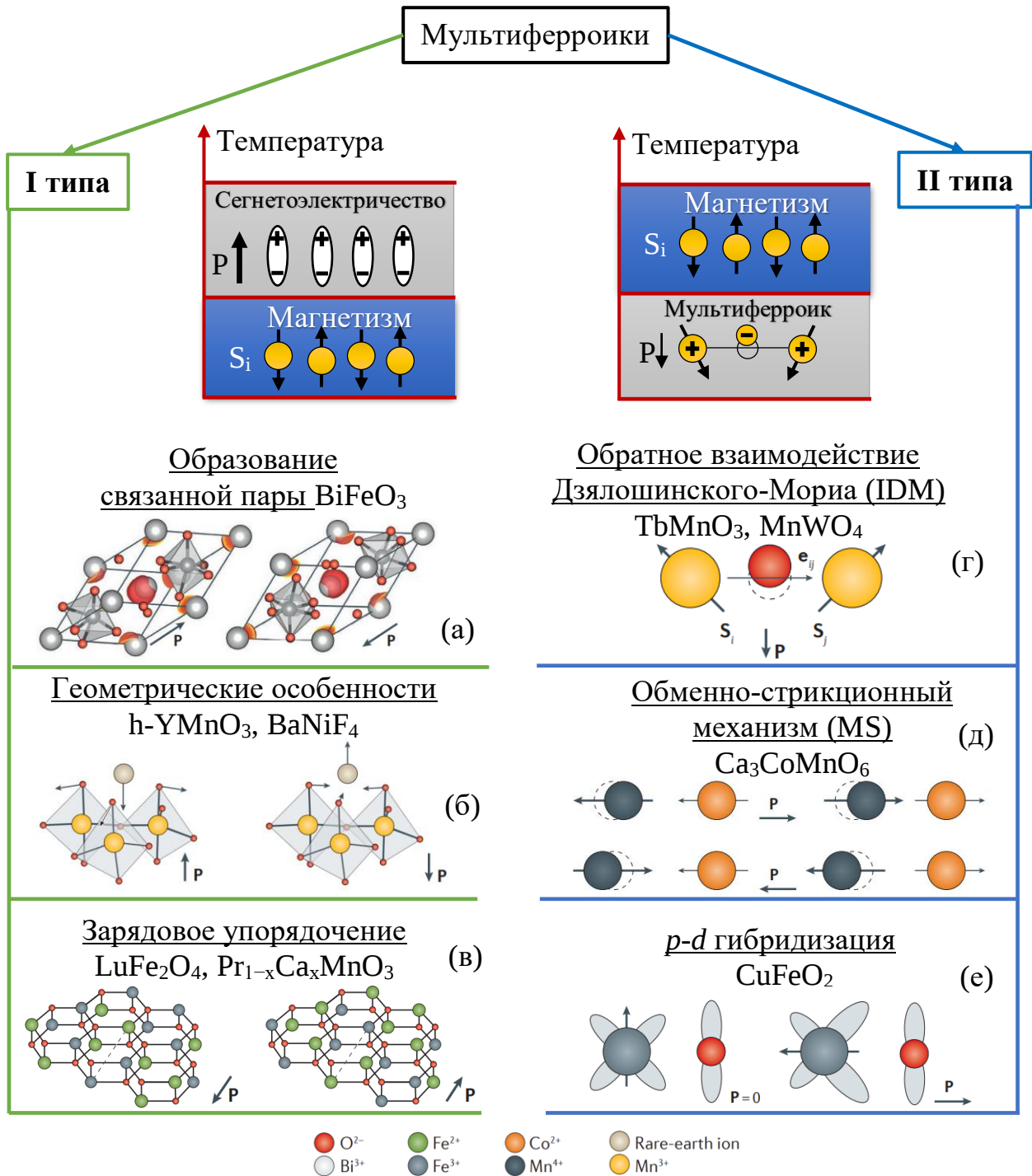


Рисунок 2 - Схематическое разделение мультиферроиков по механизмам связи магнитной и электрической подсистем [3]. Слева (зеленые линии) изображены мультиферроики I-типа, и механизмы возникновения магнитоэлектричества в них: (а) связанной пары, (б) геометрический и (в) зарядовое упорядочение. В них сегнетоэлектричество возникает при температурах, превышающих температуру магнитного упорядочения. Справа (синие линии) - мультиферроики II-типа и механизмы проявления магнитоэлектричества в них: (г)

спинового тока, (д) обменно-стрикционный, (у) $p-d$ гибридизации. В мультиферроиках II-типа поляризация является магнитоиндуцированной.

1.4 Мультиферроики II-типа

Сегнетоэлектрики с магнитоиндуцированной электрической поляризацией принято называть мультиферроиками II-типа [27]. Например, в ранее упомянутом TbMnO_3 [26], магнитное упорядочение возникает при температуре $T_{N1} = 41$ К, а при более низкой температуре, $T_{N2} = 28$ К, происходит изменение магнитной структуры от синусоидальной к циклоидальной, при формировании которой возникает ненулевая электрическая поляризация. Похожая ситуация наблюдалась в TbMn_2O_5 [28].

В первой статье, посвященной TbMnO_3 [26], авторы показали, что магнитное поле может сильно влиять на электрическую поляризацию. В соединении плоскость спиновой циклоиды и поляризация поворачиваются на 90 градусов в критическом магнитном поле ориентированном вдоль определенного направления. В TbMn_2O_5 [28] влияние внешнего поля оказалось еще сильнее: поляризация меняет знак под воздействием поля, а изменение его величины от -1,5 до +1,5 Тл, приводит к осцилляциям поляризации. С момента открытия этих материалов было обнаружено и изучено множество других мультиферроиков II-типа.

Изначально, для магнитоупорядоченных систем было предложено два механизма возникновения магнитоэлектрического эффекта: одноионный и двухионный (см раздел «Магнетоэлектрики»). В них взаимодействие спинов и зарядов может вызывать нарушение инверсной симметрии в кристаллической решетке, таким образом индуцируя полярное состояние [3]. Мультиферроики в которых поляризация возникает под действием магнитного поля (несобственные сегнетоэлектрики) относят к отдельной группе. В недавних работах [52, 53], принято выделять три основных механизма возникновения несобственного сегнетоэлектричества: обменно-стрикционный, обратное взаимодействие Дзялошинского-Мория (spin-current) и p - d гибридизация, в зависимости от природы происхождения. Стоит отметить, что разница между p - d гибридизацией и одноионным механизмом состоит в количестве магнитных ионов, окружающих лиганд, а не в принципе их взаимодействия.

Обратное взаимодействие Дзялошинского-Мория (IDM) – наиболее распространенный из известных механизмов возникновения поляризации. В то время как во взаимодействии Дзялошинского-Мория (DM) [54, 55] локально нецентросимметричная кристаллическая решетка вызывает антисимметричное магнитное взаимодействие [56], в IDM антисимметричная спиновая структура приводит к нецентросимметричному смещению зарядов [57, 58] (Рисунок 2г). Н. Katsura, N. Nagaosa и A. V. Balatsky [57], используя микроскопический подход и, независимо, М. Мостовой [58], используя феноменологический подход, показали, что в циклоидальных спиральных магнетиках поляризация $\mathbf{P} \sim \mathbf{r}_{ij} \times [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] \sim [\mathbf{Q} \times \mathbf{e}]$ (см. также обзор [59]), где $\mathbf{r}_{ij}$ – вектор, соединяющий спины $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_j$ в позициях i и j , $\mathbf{Q}$ – волновой вектор магнитной циклоиды, $\mathbf{e} \sim \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ – ось вращения циклоиды. Авторами показано, что микроскопическая природа возникновения IDM связана со спин-орбитальным взаимодействием. Впервые мультиферроэлектричество, обусловленное таким типом взаимодействия было обнаружено в Cr_2BeO_4 [23], задолго до создания теоретической модели. Обнаружение магнитоэлектричества, обусловленного IDM, в ранее упомянутом TbMnO_3 [26], привело к резкому всплеску интереса к мультиферроикам, который затем превратился в устойчивый поток целенаправленных исследований. Интересными соединениями, в которых присутствует этот механизм, являются MnWO_4 [60, 61] и $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [62]. В последнем поляризации достигала гигантской величины 2870 мкКл/м².

Обменно-стрикционный механизм (MS). Обменно-стрикционный механизм не требует существования спин-орбитального взаимодействия, но для его реализации необходимо наличие двух неэквивалентных магнитных ионов с разными зарядами, это могут быть различные магнитные ионы или ионы разной валентности [46]. В отсутствии магнитного упорядочения кристаллическая структура остается центросимметричной. Магнитная структура также является центросимметричной, но ее центр инверсии отличается от центра инверсии кристаллической решетки. Таким образом, вместе кристаллическая и магнитная подрешетки оказываются нецентросимметричными, и в соединениях с такого рода

упорядочением могут проявляться магнитоэлектрические свойства. Механизмом возникновения поляризации в таких соединениях является магнитострикция (MS). MS отличается для ферро- и антиферромагнитного обменного взаимодействия. Симметричное обменное взаимодействие между соседними спинами зависит от координат магнитных ионов и лигандов между ними. В случае уменьшения обменной энергии за счет сокращения ферромагнитной связи со-направленные спины будут притягиваться, формируя таким образом диполи.

Согласно [46], простейшая модель, описывающая такое поведение – изинговская модель с обменным взаимодействием между ближайшими и следующими за ними соседями: $H = J_1 \sum_i S_i^z S_{i+1}^z + J_2 \sum_i S_i^z S_{i+2}^z$. Если взаимодействие J_2 – антиферромагнитное (>0) и достаточно велико, $J_2 > |J_1|/2$ – спины будут расположены в следующем порядке: вверх-вверх-вниз-вниз. В зависимости от знака J_1 , связи с параллельными (при $J_1 < 0$) или антипараллельными (при $J_1 > 0$) будут сокращаться, увеличивая тем самым магнитный вклад в энергию, определяемую величиной связи. В обоих случаях будет формироваться мультиферроэлектрическое состояние.

Данный механизм возникновения магнитоэлектричества наблюдался в $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [63], с квази-одномерной структурой, сформированной ионами Co^{2+} и Mn^{4+} , чередующимися вдоль цепи и магнитной структурой типа спин вверх-вверх-вниз-вниз (Рисунок 2д). Ниже $T_N = 16$ К в соединении была обнаружена электрическая поляризация. Проявление обменно стрикционного механизма было также обнаружено в редкоземельных манганитах RMnO_3 (где R = Ho, Er, Tm, Yb и Lu) [64, 65].

Механизм *p-d-гибридизации*. Данный механизм был обнаружен в соединении, относящемся к группе делафосситов: CuFeO_2 . Соединение претерпевает несколько магнитных переходов в поле, направленном вдоль оси c, сохраняя при этом волновой вектор $\mathbf{q} \parallel \langle 110 \rangle$ [66]. В поле от 7 Тл до 13 Тл, при температуре $T < 13$ К, возникает спиральная магнитная структура с несоразмерным волновым вектором $q \sim 0.21$. Диэлектрические измерения установили наличие

поляризации $\mathbf{P} \parallel \mathbf{q}$ величиной ~ 300 мкКл/м² только в вышеупомянутой промежуточной фазе [67]. IDM не может привести к возникновению электрической поляризации в соединении, так как $\mathbf{r}_{ij} \parallel \mathbf{Q} \parallel [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$. При этом, примитивная ячейка включает только одну магнитную позицию, поэтому проявление MS также невозможно. Т. Н. Arima в работе [68] предложил альтернативный механизм, названный p - d гибридизацией.

В отличие от обменно-стрикционного механизма и IDM, в которых поляризация возникает в результате взаимодействия двух соседних спинов, для формирования электрического диполя механизм p - d гибридизации требует только одного магнитного иона, связанного с ионами лигандами. Ковалентная связь между d -орбиталями металла и p -орбиталями лиганда модулируется в зависимости от направления локального магнитного момента посредством релятивистского спин-орбитального взаимодействия, и, таким образом, вдоль направления связи создается локальный электрический диполь (Рисунок 2е). Хотя в большинстве случаев этот диполь осциллирует и компенсируется при суммировании по различным позициям, существуют ситуации, в которых особое сочетание магнитной структуры и кристаллической решетки может приводить к раскомпенсации [52]. Рентгеновские исследования подтвердили, что ключевую роль в проявлении механизма p - d гибридизации играет спин-орбитальное взаимодействие [69]. В работах [70, 71] была сформулирована микроскопическая модель, объясняющая происхождение механизма p - d гибридизации. На текущий момент, найдено множество соединений (см, например, [72, 73]), в которых поляризация возникает вследствие проявления данного механизма, однако его отличие от одноионного механизма в литературе не отражено.

Различные механизмы возникновения магнитоэлектрического эффекта обнаружено в исследуемых в данной работе соединениях со структурой лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$). Например, магнитоэлектрический эффект в редкоземельных лангаситах $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [A1], $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0,015$ и $0,05$) [A2,A3] и $(\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ обусловлен одноионным механизмом, а

мультиферроэлектрические свойства лангаситов содержащих железо (таких как $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) вызваны как обратным взаимодействием Дзялошинского-Мория, так и одноионным механизмом [A4].

1.5 Общие сведения о лангаситах

Впервые монокристаллы со структурой лангасита [74] были выращены в 1982 году методом Чохральского. Согласно [75], уже к 1985 году было представлено большое количество такого рода соединений, включая широко известный $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) [76], химическая формула которого была принята для названия группы «лангаситов».

Соединения со структурой лангаситов [11, 12, 74, 75, 76] широко исследованы и известны сильными пьезоэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами [13, 14, 77]. Они обладают тригональной нецентросимметричной кристаллической структурой (пространственная группа $R\bar{3}21$). Общая формула лангаситов представляется в виде $A_3BC_3D_2O_{14}$, что означает наличие четырех различных катионных позиций. Кислороды в окружении позиции A образуют декаэдры, а в позиции B – октаэдры, вместе формируя слой с $z = 0$. Второй слой с $z = 1/2$ состоит из октаэдрических позиций C и D (Рисунок 3) [11, 75].

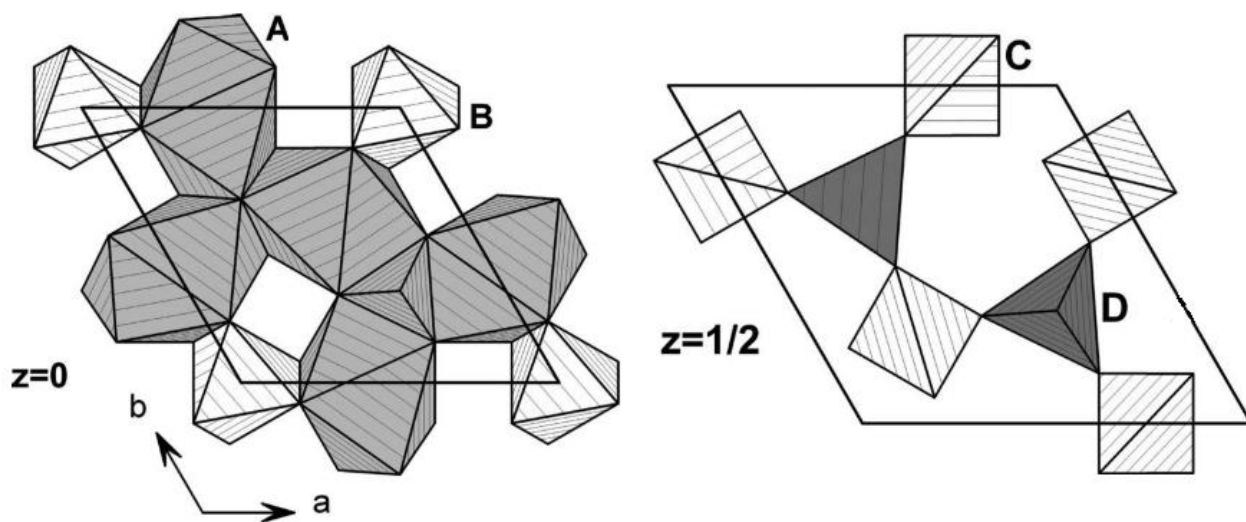


Рисунок 3 – Изображение проекции структуры лангаситов с четырьмя различными позициями катионов (A , B , C , D) представленными в виде многогранников на плоскости с $z=0$ и $z=1/2$ [78].

В LGS плоскость $z=0$ состоит из La^{3+} в позициях $3e$ симметрии C_2 и Ga^{3+} в

позициях $1a$ симметрии D_3 . Плоскость $z=1/2$ состоит из Ga^{3+} и $\text{Si}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$, занимающих позиции $3f$ симметрии C_2 и $2d$ симметрии C_3 соответственно. Ионы кислорода O^{2-} расположены в вершинах многогранников (Рисунок 3).

Существование ортогональных осей третьего и второго порядка в пространственной группе $P321$ лангаситов приводит к необычным функциональным свойствам. В соединениях одноосное давление, сжимающее ось второго порядка, нарушает симметрию третьего порядка и приводит к возникновению поляризации [14]. Значительные пустоты между декаэдрами La^{3+} и октаэдрами Ga^{3+} делают соединение сильно восприимчивым к напряжениям [77], а коэффициент механической связи оказывается значительно выше чем у кварца [79]. Это, наряду со структурной стабильностью в широком диапазоне температур, делает лангасит особенно привлекательным для использования в пьезоэлектрических датчиках [80]. При этом, существование четырех катионных позиций позволяет синтезировать большое количество соединений, наличие магнитных ионов в которых приводит к проявлению как разнообразных магнитных, так и магнитоэлектрических (мультиферроэлектрических) свойств.

1.6 Редкоземельные лангаситы

Параметры элементарной ячейки редкоземельных лангаситов соответствуют примерно $a = b \approx 8,07 \text{ \AA}$ и $c \approx 5,06 \text{ \AA}$ (см. Таблица 1, в которой представлены параметры элементарной ячейки $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$). В $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (NGS) и $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PGS) [14] редкоземельные ионы Nd^{3+} и Pr^{3+} полностью замещают ионы La^{3+} в позициях $3e$ (A) (Рисунок 4). В этих соединениях, как и в других лангаситах, катионы Ga^{3+} занимают позиции B (1a), C (3f) и половину D (2d), катионы Si^{4+} занимают оставшуюся половину позиций D . Равновероятное заполнение позиции $2d$ ионами Ga и Si приводит к возникновению необычных магнитных и магнитоэлектрических свойств в лангаситах, что продемонстрировано в диссертации.

Таблица 1 - Структурные параметры монокристалла NGS, определенные методом рентгеновской дифракции. Параметры элементарной ячейки: $a = 8,066(1) \text{ \AA}$ и $c = 5,062 \text{ \AA}$. Ga3 и Si3 равновероятно занимают позиции $2d$.

Атом	Позиция	X	Y	Z	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Nd	3e	0,41809(2)	0	0	0,00856(2)
Ga1	1a	0	0	0	0,01092(9)
Ga2	3f	0,76479(4)	0	1/2	0,00887(8)
Ga3/Si3	2d	1/3	2/3	0,5350(2)	0,00706(8)
O1	2d	2/3	1/3	0,8042(8)	0,0158(6)
O2	6g	0,5341(4)	0,8514(3)	0,6916(6)	0,0201(4)
O3	6g	0,2236(4)	0,0771(4)	0,7610(5)	0,0194(4)

Редкоземельные ионы формируют треугольную магнитную структуру перпендикулярно оси c , слои которой отделены друг от друга тетраэдрическими позициями C и D . Треугольники являются равносторонними, а через их центры проходит ось третьего порядка кристалла (Рисунок 4). Расстояние между редкоземельными ионами равно $4,18 \text{ \AA}$ в NGS и $4,21 \text{ \AA}$ в PGS.

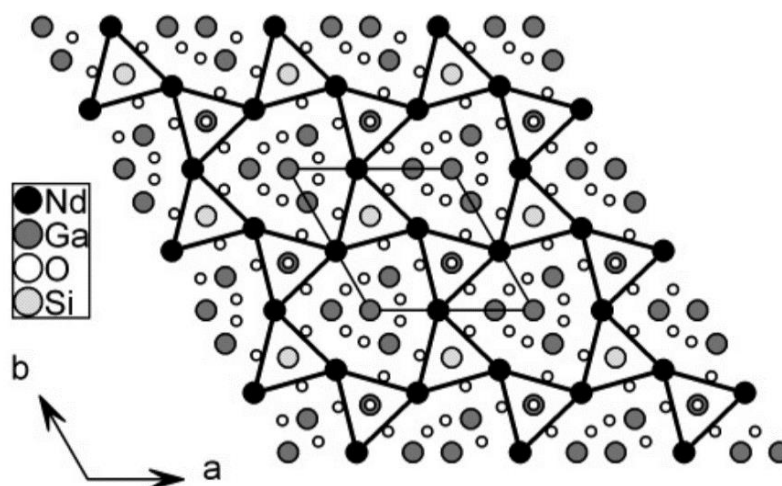


Рисунок 4 - Кристаллическая структура $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ в проекции на плоскость ab [78]. Сплошные линии связывают магнитные ионы Nd^{3+} , формирующие решетку, топологически эквивалентную КагOME.

Несмотря на то, что редкоземельные лангаситы были синтезированы в 1985 году [76], активное исследование их магнитных свойств началось только после появления работы [78], в которой авторы исследовали магнитные свойства монокристаллов NGS и PGS в полях до 10 Тл и при температурах от 1,6 К до 400 К. Авторы предположили, что редкоземельные ионы взаимодействуют только в плоскости ab^* и формируют решетку топологически эквивалентную КагOME [81].

Дальнейшие исследования NGS показали, что соединение остается парамагнитным вплоть до очень низких температур [82, 83]. Например, исследование монокристаллов NGS методом рассеяния нейтронов не показало возникновения дальнего до температуры 46 мК, при этом в соединении были обнаружены корреляции между ближайшими ионами Nd^{3+} [82]. Методом мюонной релаксации (μSR) наличие упорядочения в системе также не было обнаружено [83].

В NGS [84] методом неупругого рассеяния нейтронов, были также исследованы динамические магнитные корреляции. Авторы проанализировали экспериментальные результаты с использованием модели, учитывающей корреляцию спинов, и пришли к выводу, что в соединении формируется фаза спиновой жидкости с присущей ей антиферромагнитной решеткой типа КагOME, состоящей из анизотропных магнитных моментов ионов Nd^{3+} . Однако в [85] было

показано, что предложенная в [84] интерпретация экспериментальных данных является ошибочной, а наблюдаемые эффекты связаны с одноионными квантовыми процессами (обусловлены влиянием кристаллического поля).

Не менее интересными оказались PGS. Рассеяние нейтронов на монокристаллах этого соединения показало, что в нулевом магнитном поле система не имеет магнитного упорядочения при температурах до 35 мК [86]. Авторы исследовали теплоемкость PGS и выяснили, что она пропорциональна T^2 при температурах ниже 4 К, а обнаруженные спиновые корреляции зависят от магнитного поля вплоть до милликельвин. Совокупность полученных результатов авторами интерпретирована как двумерное динамически неупорядоченное состояние в геометрически фрустрированном антиферромагнетике PGS. Помимо этого, в работе [87] была продемонстрирована возможность фазового перехода к замороженному спиновому состоянию в PGS путем применения химического давления, то есть путем систематической замены ионов Si более крупными ионами и удлинением расстояния между ближайшими соседями Pr-Pr в решетке КагOME. Позднее методом мюонной релаксации и ядерного квадрупольного резонанса при температурах до 21 мК было показано, что в PGS ионы Pr^{3+} остаются в парамагнитном состоянии, которое определяется расщеплением мультиплета на синглеты в кристаллическом поле [88]. Авторы предложили модель Ван-Флековского парамагнетизма [89] в соединении как альтернативу ранее предложенного спин-жидкостного основного состояния.

Кристаллическая структура R лангаситов устойчива только для легких редкоземельных ионов $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$, а начиная с Sm возникает фазовое расслоение с образованием фаз со структурой граната [90].

Соединения с тяжелыми редкоземельными ионами с большими магнитными моментами (Tb, Dy, Ho...) устойчивы только при низких концентрациях редкоземельных ионов. В них, по аналогии с редкоземельными ферро- и алюмоборатами [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38], можно ожидать сильного влияния основного состояния иона в кристаллическом поле на макроскопические свойства кристалла. Кроме того, благодаря нецентросимметричной кристаллической

структуре в этих соединениях возможно проявление магнитоэлектрических свойств, как и в ранее упомянутых редкоземельных ферро- и алюмоборатах, обладающих схожей тригональной структурой (пространственная группа R32).

Впервые магнитные и магнитоэлектрические свойства в легированном соединении на основе лантана $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0,05$) (HoLGS) с тяжелыми редкоземельными ионами Ho^{3+} были исследованы в работе [15].

Авторы показали, что макроскопические магнитные свойства этого соединения определяются основным квазидублетом некрамерсовского иона Ho^{3+} , отделенным от возбужденных уровней, что позволило считать ион изинговским. HoLGS является парамагнетиком и проявляет макроскопическую анизотропию намагниченности в магнитном поле (Рисунок 5), которая определяется локальной ориентацией изинговских осей Ho^{3+} в различных позициях. Несмотря на учет особенностей основного состояния ионов Ho^{3+} в HoLGS, предложенная в [15] модель учитывает не все особенности взаимосвязи локальной и макроскопической намагниченности. Локальная симметрия C_2 редкоземельных ионов в позициях $3e$ нарушается за счет равновероятного заполнения Ga и Si позиций $2d$ (Таблица 1) [78]. Это означает, что локальная симметрия позиций редкоземельных ионов нарушается, а изинговские оси Ho^{3+} могут отклоняться от разрешенных симметрией C_2 направлений. Влияние нарушения локальной симметрии на макроскопические магнитные свойства HoLGS будет продемонстрировано в диссертации.

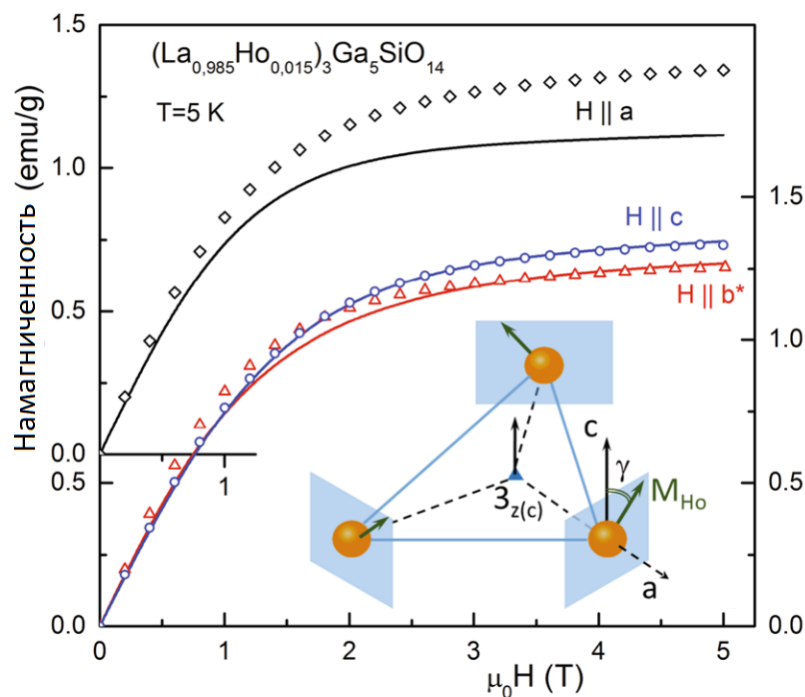


Рисунок 5 - Экспериментальные и теоретические кривые намагничивания $(La_{1-x}Ho_x)_3Ga_5SiO_{14}$ ($x \sim 0,05$) во внешнем магнитном поле, параллельном трем кристаллографическим осям, при температуре $T = 5$ K [15]. Символы – эксперимент, сплошные линии – модель, учитывающая вклад основного квазидублета Ho^{3+} и Ван-Флековский вклад в намагниченность. Вставка показывает ориентацию локальных магнитных моментов ионов Ho в области насыщения.

В HoLGS обнаружена индуцированная магнитным полем электрическая поляризация вдоль тригональной оси (P_c) [15]. Поведение поляризации оказалось необычным. В слабых магнитных полях она имеет би-квадратичный или более высокий порядок по компонентам магнитного поля характер поведения (Рисунок 6), который становится линейным в сильных магнитных полях (в области насыщения магнитных моментов). Учитывая связь локальной электрической поляризации с индуцированным магнитным полем мультипольными моментами редкоземельного иона Ho^{3+} и их взаимосвязь в разных позициях, определяемую глобальной симметрией кристалла, авторам удалось объяснить необычное поведение поляризации.

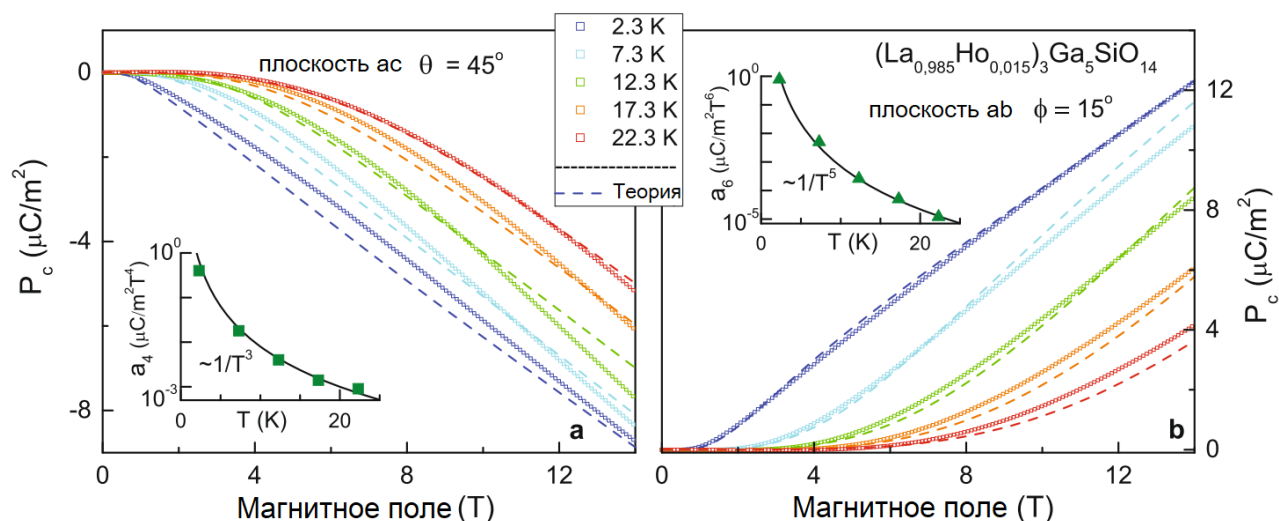


Рисунок 6 - Линейный магнитоэлектрический эффект в HoLGS [15]. *a*) Электрическая поляризация P_c в магнитном поле, направленном в плоскости ac отклоненном на угол $\theta = 45^\circ$ от оси c . Вставка показывает зависимость магнитоэлектрического отклика 4-го порядка от температуры, полученную из начального хода поляризации в области слабых полей (линия - аппроксимация T^{-3}). *b*) Зависимость поляризации P_c от магнитного поля, приложенного в плоскости ab под углом 15° к оси b^* . Вставка показывает зависимость магнитоэлектрического отклика 6-го порядка от температуры, полученную из начального хода поляризации в области слабых полей (линия - аппроксимация T^{-5}). Символы - экспериментальные данные, пунктирные линии - теоретический расчет.

1.7 Железосодержащие лангаситы

Активное исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств железосодержащих лангаситов (Fe лангаситов) началось после публикации нескольких работ [91, 92]. В [91] авторы подробно исследовали кристаллическую и магнитную структуры $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (BNFSO), а в [92] дополнительно были исследованы и другие составы содержащих железо лангаситов, например, $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (BTFSO) и $\text{Sr}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (STFSO).

В железосодержащих лангаситах ионы Fe^{3+} со спином $S = 5/2$, занимают три неэквивалентные позиции $3f$ симметрии C_2 , с локальными осями второго порядка, лежащими вдоль трех кристаллографических направлений a , b и $-a-b$ под углами 120° к друг другу (Рисунок 7).

При температурах ниже $T_N \approx 27 \text{ K}$ система антиферромагнитно упорядочивается в структуру, обладающую двойной киральностью. Гамильтониан $\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{mv,l\mu} J_{mv,l\mu} \mathbf{S}_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}_m) \mathbf{S}_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}_l)$ (где v, μ – номера позиций в плоскости, а m, l – номера плоскостей) описывает обменное взаимодействие между магнитными ионами Fe^{3+} . Согласно [91], в соединении взаимодействие между магнитными ионами описывается пятью обменными интегралами $J_1, \dots, J_5$ (Рисунок 7). Взаимодействие J_1 происходит через один атом кислорода O^{2-} и является супер обменным, взаимодействия $J_2, \dots, J_5$ происходят через два атома кислорода O^{2-} и являются супер-супер обменными. Взаимодействия в базисной плоскости ab J_1 и J_2 (Рисунок 7), являются наиболее сильными ($J_1 \approx 0,85 \text{ мэВ}$ и $J_2 \approx 0,24 \text{ мэВ}$ [93]). Минимуму обменной энергии в базисной плоскости ($\hat{\mathcal{H}}_{plane} = -\sum_{v,\mu} J_{v\mu} \mathbf{S}_v \mathbf{S}_\mu$), соответствует вращение спинов в позициях 1, 2 и 3 по или против часовой стрелки на угол $\epsilon_T 2\pi/3$. Три неэквивалентных межплоскостных обменных взаимодействия J_3, J_4 и J_5 (Рисунок 7) формируют несоразмерную спиральную структуру вдоль оси c , с волновым вектором $\mathbf{k} \approx (0, 0, \epsilon_H/7)$. Здесь $\epsilon_T, \epsilon_H = \pm 1$ – величины, характеризующие направление вращения в «треугольной» магнитной структуре и спирали, соответственно (Рисунок 8) [94].

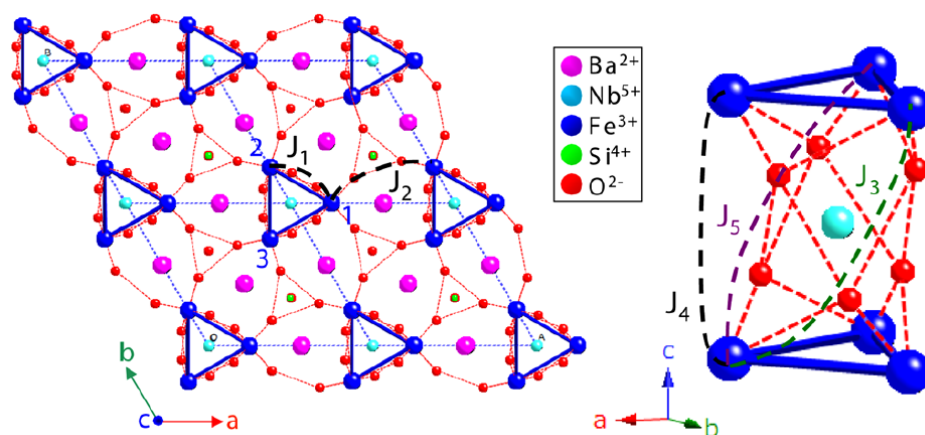


Рисунок 7 - Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в проекции на базисную плоскость ab . Сплошные линии соединяют ближайшие ионы Fe^{3+} , формирующие треугольники в плоскости [91]. Пути супер и супер-суперобменного взаимодействия продемонстрированы в виде крупного пунктира.

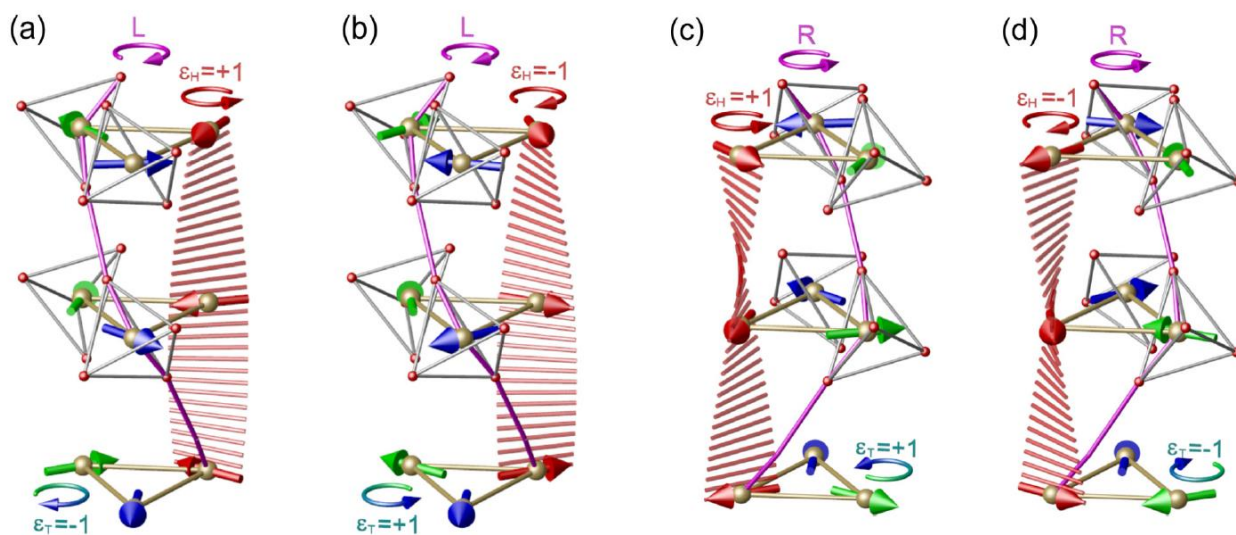


Рисунок 8 - Четыре возможных конфигурации железосодержащих лангаситов, обладающих кристаллической и двойной магнитной киральностью [94]. Треугольники соединяют магнитные ионы Fe^{3+} в базисной плоскости ab^* , ориентированные под углами 120° относительно друг друга, которые вращаются вдоль оси c . Левая кристаллическая киральность (a)-(b) определяется направлением вращения суперобменного взаимодействия Fe-O-O-Fe (фиолетовые линии). Ей соответствуют ϵ_H – спиральная киральность (вращение треугольников вдоль оси c - отображена красным цветом в виде вращающейся спиралевидной структуры) и

треугольная киральность $\epsilon_T = \pm 1$ (вращение спинов в плоскости по и против часовой стрелки). На правой кристаллической киральности (c)-(d) обозначения аналогичные, изменены только направления вращения магнитной структуры.

Помимо сильных обменных взаимодействий, в железосодержащих лангаситах существуют также более слабые магнитные взаимодействия, которые приводят к дополнительным искажениям магнитной структуры. В [93] показано, что в позициях $3f$ ионов Fe^{3+} существует локальная (одноионная) анизотропия с легкой осью вдоль осей второго порядка a , b и $-a-b$. Это приводит к искажению магнитной спирали (spin-bunching) и влияет на магнитную киральность [94]. Наличие взаимодействие Дзялошинского-Мория в железосодержащих лангаситах [95, 96] приводит к слабому отклонению магнитных моментов от базисной плоскости при низких температурах и дополнительной модуляции магнитной структуры вдоль оси c , называемой «helical-butterfly» [97].

В ВТФСО также была обнаружена индуцированная магнитным полем, направленным в базисной плоскости, длинноволновая спиральная спиновая структура [98]. Период модуляции структуры составляет несколько сотен нанометров в зависимости от величины поля, что сопоставимо с масштабами мезоскопических топологических дефектов, таких как скирмионы, мероны и солитоны. В работе [99] была предложена модель, описывающая возникающую модуляцию и теоретически обнаружена возможность реализации в системе необычных двумерных и трехмерных топологических дефектов.

Как и в редкоземельных лангаситах, в железосодержащих лангаситах обнаружен магнитоэлектрический эффект. Впервые наличие спонтанной поляризации (~ 9 мкКл/м²) вдоль тригональной оси c было обнаружено в работе [100], возможность существования которой была описана феноменологически [101], а величина оценена в рамках DFT расчетов [102]. Этот результат не подтвердился при дальнейших исследованиях соединений. В частности, в работе [16] обнаружена электрическая поляризация в базисной плоскости ab ($P_{a,b*}$), индуцированная магнитным полем также направленным в

базисной плоскости (Рисунок 9), а в работе [103] продемонстрировано, что поляризация P_{a,b^*} возникает только при небольших отклонениях магнитного поля от плоскости ab (Рисунок 10).

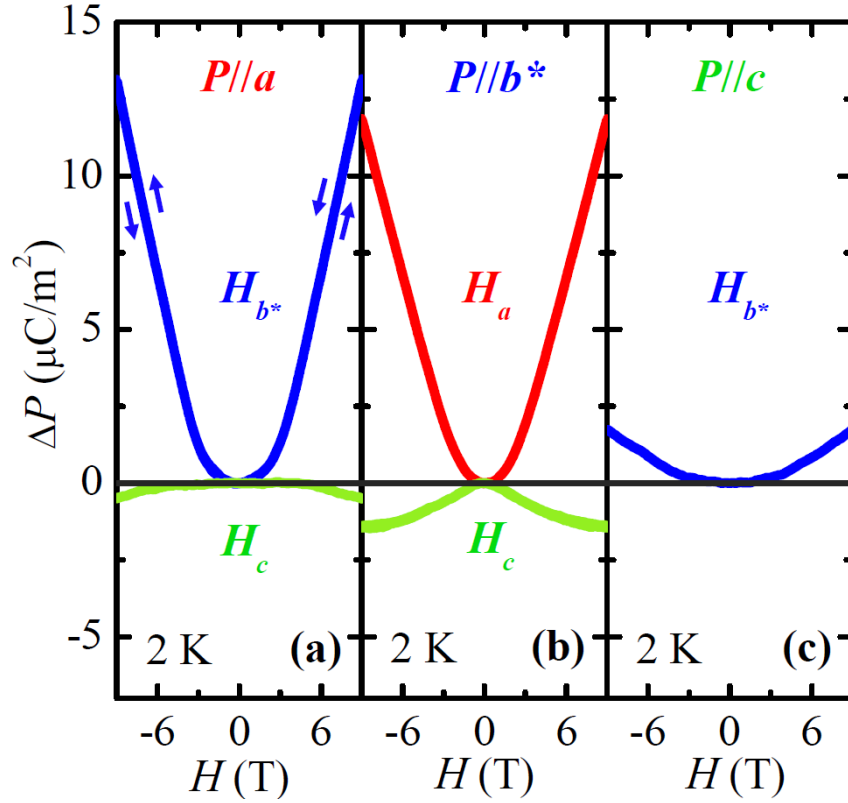


Рисунок 9 - Индуцированная магнитным полем электрическая поляризация при температуре 2 К [16]. При увеличении и уменьшении магнитного поля поляризация не проявляет гистерезисных особенностей. (a) $\Delta P_a(H_{b^*})$ (синий) и $\Delta P_a(H_c)$ (зеленый). (b) $\Delta P_{b^*}(H_a)$ (красный) и $\Delta P_{b^*}(H_c)$ (зеленый). (c) $\Delta P_c(H_{b^*})$ (синий). Наибольшая поляризация индуцируется при $P_a(H_{b^*})$ и $P_{b^*}(H_a)$.

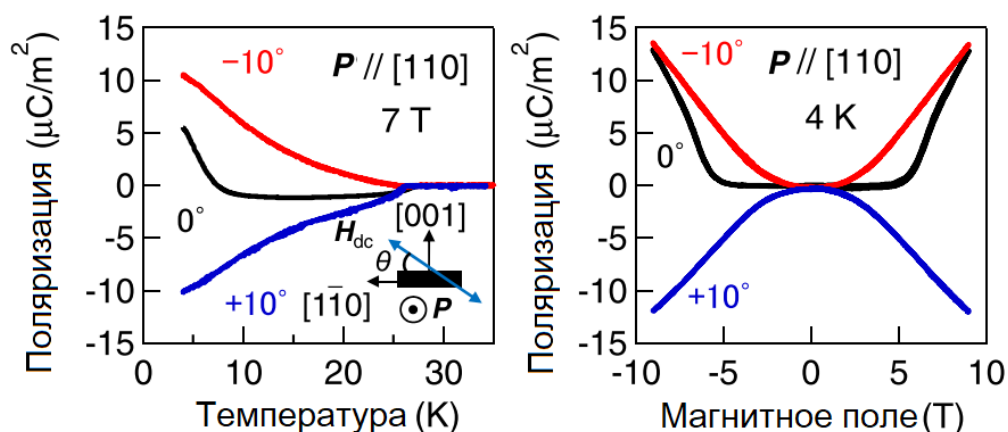


Рисунок 10 - Слева – температурная зависимость электрической поляризации индуцированной магнитным полем величиной 7 Тл, направленным вдоль оси $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и при его малых отклонения к оси $\langle 001 \rangle$. Вставка показывает взаимную ориентацию магнитного поля и электрической поляризации. Справа – полевая зависимость электрической поляризации в той же конфигурации. Знак поляризации меняется при изменении знака проекции магнитного поля на ось $\langle 001 \rangle$: $\theta = -10^\circ$ и 10° [103].

Авторы [103], наблюдали как статические, так и динамические проявления магнитоэлектрического эффекта и связали его с механизмом обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория (IDM) [57]. В более поздней работе [98] продемонстрирована связь индуцированной магнитным полем электрической поляризации со структурной киральностью, деформацией полем 120° магнитной структуры и индуцированной длинноволновой модуляцией спинов в базисной плоскости. Вероятная связь электрической поляризации с искажением треугольной магнитной структуры также была отмечена в работе [93].

Несмотря на активное изучение магнитных и магнитоэлектрических свойств железосодержащих лангаситов, к моменту выполнения исследований, представленных в диссертации, в литературе существовали противоречия как в экспериментальных данных по магнитоэлектрическому эффекту, так и в их интерпретации. Модель, описывающая поведение магнитной структуры во внешнем магнитном поле, была представлена в независимых работах [99] и [A4].

Глава 2. Редкоземельные лангаситы

2.1 Спин-гамильтониан редкоземельного иона в лангасите

В редкоземельных лангаситах магнитные ионы занимают три низкосимметричные позиции $3f$ симметрии C_2 [78], 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. Случайное заполнение Ga и Si позиций $2d$ в локальном окружении редкоземельного иона приводит к нарушению локальной симметрии C_2 кристаллического поля и магнитные ионы оказываются в несимметричных позициях. При этом, наличие сверхструктуры в лангаситах [104, 105] свидетельствует о существовании более предпочтительных состояний (расположений Ga и Si). Однозначно идентифицировать тип сверхструктуры оказывается сложной задачей, поэтому предположено, что её наличие приводит к возникновению более вероятных направлений локальных осей магнитной анизотропии (изинговских осей), их распределению и, как следствие, необычному поведению соединений в магнитном поле.

Кристаллическое поле произвольной симметрии (C_1), расщепляет основной мультиплет редкоземельного иона на $2J+1$ синглетов, а случайное распределение Ga и Si может приводить к распределению величины расщепления (Рисунок 11). Магнитные свойства некрамерсовских ионов Pr^{3+} , Tb^{3+} и Ho^{3+} в лангасите, в основном, определяются основным квазидублетом, хорошо отделенными от возбужденных уровней мультиплета (Рисунок 11), что позволяет считать поведение редкоземельного иона сильно анизотропным (изинговским).

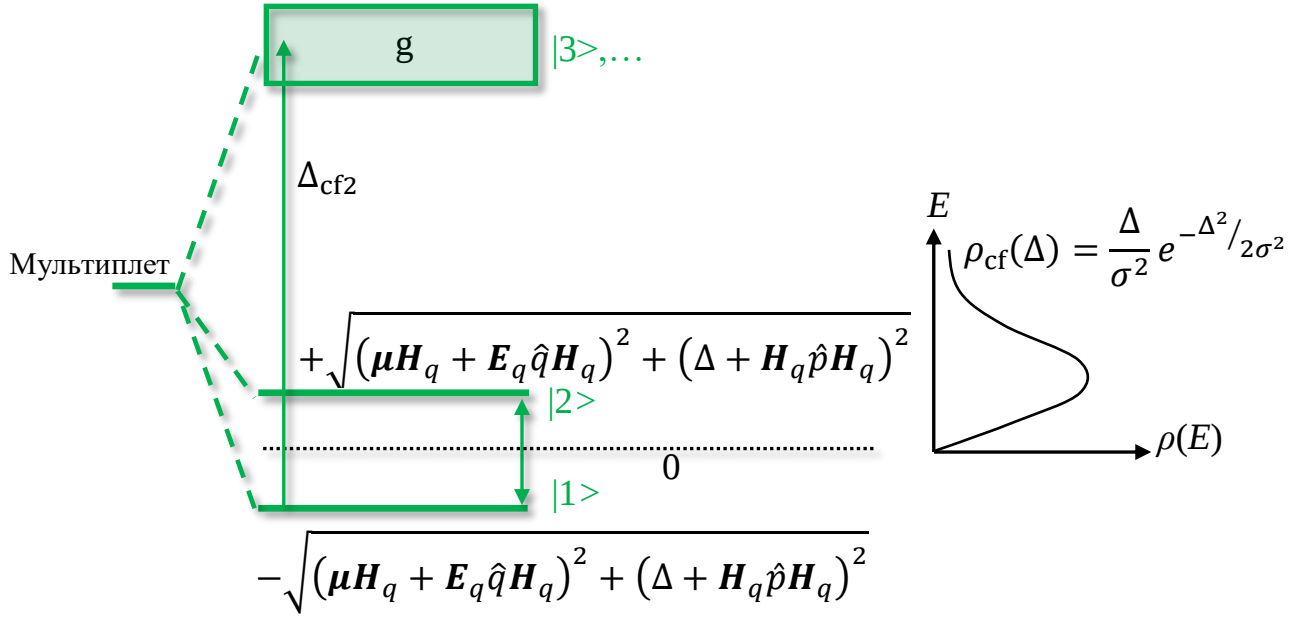


Рисунок 11 - Уровни энергии мультиплета некрамерсовского редкоземельного иона, расщепленного кристаллическим полем произвольной симметрии в редкоземельных лангаситах и функция Рэлея, описывающая распределение расщепления основного квазидублета.

Для описания магнитных и магнитоэлектрических свойств редкоземельных лангаситов следует учесть влияние на редкоземельный ион внешнего магнитного $\mathbf{H}$ и электрического $\mathbf{E}$ полей в возмущении $\hat{V} = -\hat{\mathbf{d}}\mathbf{E} + \mu_B g_L \hat{\mathbf{J}}\mathbf{H}$, в котором первое слагаемое учитывает взаимодействие эффективного дипольного момента $\hat{\mathbf{d}}$ редкоземельного иона с электрическим полем, а второе - Зеемановское взаимодействие, μ_B и g_L - магнетон Бора и фактор Ланде, соответственно.

Проецируя полный гамильтониан $\hat{H} = \hat{V}_{cf} + \hat{V}$, учитывающий также кристаллическое поле $\hat{V}_{cf}$, на подпространство двух нижних синглетов редкоземельного иона, получим матрицу $\hat{H}$ 2x2 во втором порядке теории возмущений по $\hat{V}$ (см также [15])

$$\langle 1|\hat{H}|2\rangle = \frac{1}{2}(-1)^l E_{lm} + \langle 1|\hat{V}|2\rangle - \sum_{k=3,\dots} \frac{\langle 1|\hat{V}|k\rangle \langle k|\hat{V}|2\rangle}{E_k - (E_1 - E_2)/2}, \quad (2.1)$$

где E_i – энергетические уровни, 1, 2 – обозначают уровни $|1\rangle$ и $|2\rangle$ квазидублета, а $k=3,\dots$ – возбужденные уровни, влияние которых приводит к смещению основного

дублета как целого (Ван-Флековский вклад в намагниченность), а также взаимодействию дипольного момента с магнитным полем и появлению магнитоэлектрических свойств.

Раскладывая матрицу 2x2 (2.1) по матрицам Паули, построен эффективный спин-гамильтониан H_{eff} , включающий расщепление Δ квазидублета в кристаллическом поле, Зеемановскую энергию, Ван-Флековский вклад, квадратичную по компонентам магнитного поля поправку в величину кристаллического поля [106] и магнитоэлектрический вклад:

$$H_{eff}(\mathbf{H}', \Delta) = (\Delta + \mathbf{H}' \hat{p} \mathbf{H}') \sigma_z - \mu \mathbf{H}' \sigma_\eta - \frac{1}{2} \mathbf{H}' \hat{\chi}_{VV} \mathbf{H}' - \mathbf{E}' \hat{g}_{ME} \mathbf{H}' \sigma_\eta, \quad (2.2)$$

где $\sigma_\eta = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ - матрицы Паули, $\mu \mathbf{H}' = \mu_0 \mathbf{n} \mathbf{H}' = -i \mu_B g_J \langle 1 | \hat{\mathbf{J}} \mathbf{H}' | 2 \rangle$, $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$ – ось легкого намагничивания, μ_0 – магнитный момент основного квазидублета в единицах магнетона Бора, $\hat{\chi}_{VV}$ – восприимчивость Ван-Флека, $\hat{g}_{ME}$ – тензор магнитоэлектрического взаимодействия. Влияние возбужденных уровней на расщепление основного состояния в магнитном поле характеризуется тензором $\hat{p}$. В общем случае, $\hat{p}$ зависит от спектра волновых функций редкоземельного иона, приводит к появлению ненулевой восприимчивости при ориентации магнитного поля ортогонально изинговской оси. Штрих означает запись соответствующих векторов в локальной системе координат (X, Y, Z), которая выбирается таким образом, чтобы ось легкого намагничивания $\mathbf{n}$ – была направлена вдоль X, ориентация двух других осей выбирается из соображений удобства описания магнитных свойств, что будет продемонстрировано далее.

2.2 Модель магнитной структуры

Магнитные свойства редкоземельного иона в основном описываются квазидублетом с величиной расщепления Δ . Случайные искажения кристаллического поля приводят к распределению расщепления, которое удобно охарактеризовать распределением Рэлея (Рисунок 11):

$$\rho_{cf}(\Delta) = \frac{\Delta}{\sigma^2} e^{-\Delta^2/2\sigma^2} \quad (2.3)$$

обладающим всего одним параметром σ с математическим ожиданием $\bar{\Delta}_{cf} = \sigma\sqrt{\pi/2}$ и дисперсией $D_{\bar{\Delta}} = \sigma\sqrt{2 - \pi/2}$. В действительности, распределение расщепления может иметь иной вид, например в [88] упомянуто, что возможен вариант распределения Фойгта. Определение вида функции распределения требует дополнительных экспериментов или математических расчетов. В работе использовано простое распределение, хорошо описывающее экспериментальные данные (см. далее).

Помимо распределения расщепления квазидублета, нарушение локальной симметрии приводит к появлению большого числа неэквивалентных позиций и, в общем случае, распределению ориентаций осей анизотропии (изинговских осей). Связь кристаллографической системы координат (a, b^*, c) с произвольно ориентированной локальной (X, Y, Z) , характеризующей направление оси анизотропии, задается двумя операциями поворота:

$$(X \ Y \ Z) = \hat{B}(\beta)\hat{A}(\alpha) \begin{pmatrix} a \\ b^* \\ c \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$\hat{A}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad \hat{B}(\beta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta & -\sin \beta \\ 0 & \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix},$$

где $\hat{A}(\alpha)$ – поворот вокруг оси b^* на произвольный угол α и $\hat{B}(\beta)$ – дополнительный поворот на угол β вокруг оси второго порядка C_2 . Таким образом, произвольная магнитная позиция имеет собственную локальную систему координат, характеризуемую углами α и β и связанную преобразованием:

$$\hat{S}_{1+}(\alpha, \beta) = \hat{B}(\beta)\hat{A}(\alpha). \quad (2.5)$$

Исходя из (2.4) вектор, заданный в системе координат XYZ представляется в кристаллографической как $\mathbf{v}(\alpha, \beta) = \hat{S}_{1+}^{-1}(\alpha, \beta)\mathbf{v}'$. Например, изинговская ось

$$\mathbf{n}_{1+}(\alpha, \beta) = (\cos \alpha \quad \sin \alpha \sin \beta \quad \sin \alpha \cos \beta) = \hat{S}_{1+}^{-1}(\alpha, \beta)\mathbf{n} \quad (2.6)$$

произвольно ориентирована в пространстве (Рисунок 12). Случайное распределение Ga и Si, помимо нарушения локальной симметрии C_2 и распределения расщепления в кристаллическом поле, приводит к распределению направлений изинговских осей по углам α и β , с наиболее вероятными значениями $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$, которые в работе будут определены из моделирования магнитных свойств. Для описания распределения направлений изинговских осей использовано двумерное распределение Гаусса:

$$\rho_G(\alpha, \beta) = \text{Exp}\left[-\frac{(\alpha - \bar{\alpha})^2}{2\sigma_\alpha^2}\right]\text{Exp}\left[-\frac{(\beta - \bar{\beta})^2}{2\sigma_\beta^2}\right] / 2\pi\sigma_\alpha\sigma_\beta \quad (2.7)$$

однако стоит отметить, что функция распределения может иметь иной вид и, вероятно, зависит от конфигурации Ga и Si. Необходимость введения распределения направлений изинговских осей связано с невозможностью корректного описания как угловых зависимостей намагниченности, так и экспериментов по дифракции поляризованных нейтронов, что будет продемонстрировано при описании магнитных свойств HoLGS.

Полученные функции распределения в действительности определяются распределением параметров кристаллического поля окружения и являются связанным. Однако в диссертационной работе, для упрощения, распределения углов ориентаций изинговских осей предполагаются независимыми.

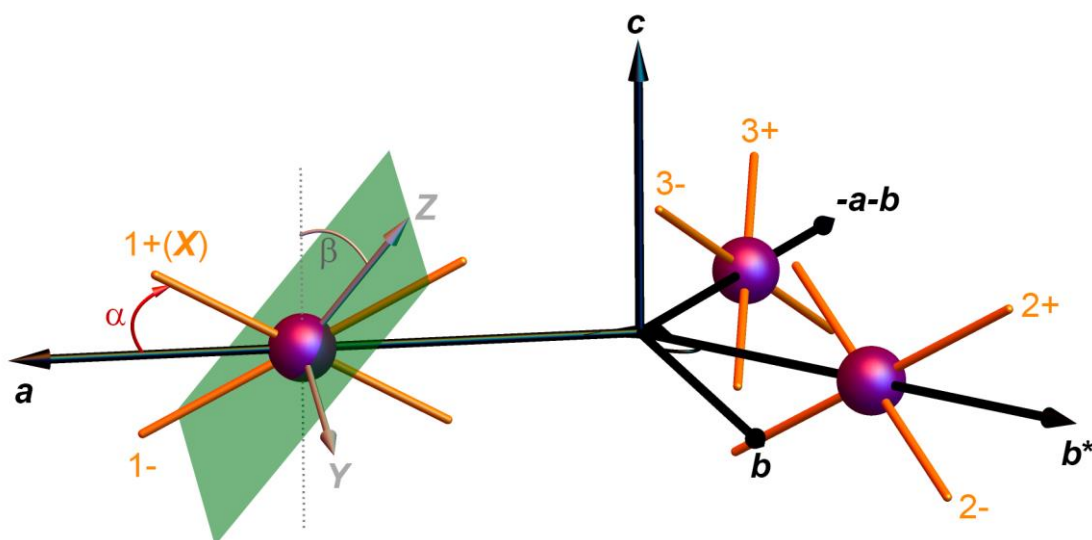


Рисунок 12 - Схематическое изображение произвольно ориентированных изинговских осей (осей анизотропии) в позициях « $1\pm$ », « $2\pm$ » и « $3\pm$ », связанных операциями симметрии C_2 и C_3 . Локальная система координат XYZ (показана только позиции 1), отклонена на угол α от оси a и на угол β вокруг оси второго порядка. Ось X совпадает с направлением изинговской оси « $1+$ », оси YZ лежат в плоскости, ортогональной оси X (отмечена зеленым).

Согласно рентгеновскими исследованиями [78] и угловым зависимостям намагниченности (см. раздел «Магнитные свойства редкоземельных лангаситов») глобальная симметрия $R\bar{3}21$ редкоземельных лангаситов сохраняется. Сохранение глобальной симметрии кристалла обусловлено наличием случайных позиций, связанных с искаженной позицией операциями симметрии C_2 и C_3 .

Учет сохранения симметрии C_2 определяет связь локальной системы координат произвольно ориентированной позиции « $1+$ » со связанной позицией « $1-$ » (Рисунок 12). С учетом сохранения симметрии C_2 , в (2.4) возникает дополнительный поворот $\hat{2}_x$ вокруг оси второго порядка, в результате связь локальной системы координат в позиции « $1-$ » с кристаллографической системой координат имеет вид:

$$(X \ Y \ Z)_{1-} = \hat{S}_{1-}(\alpha, \beta) \begin{pmatrix} a \\ b^* \\ c \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

$$\hat{S}_{1-}(\alpha, \beta) = \hat{B}(\beta)\hat{A}(\alpha)\hat{2}_x,$$

а изинговская ось

$$\mathbf{n}_{1-}(\alpha, \beta) = \hat{2}_x \mathbf{n}_{1+}(\alpha, \beta) = \hat{2}_x^{-1} \hat{A}^{-1}(\alpha) \hat{B}^{-1}(\beta) \mathbf{n}. \quad (2.9)$$

При этом, Вид функции распределения (2.7), остается неизменным.

Позиции «2±» и «3±» связаны с «1±» поворотом на 120° вокруг оси с $\hat{3}_c^\pm$ и, как следствие, локальные системы координат связаны с кристаллографической как:

$$\begin{aligned} (X \ Y \ Z)_{2\pm/3\pm} &= \hat{S}_{2\pm/3\pm}(\alpha, \beta)(a \ b^* \ c), \\ \hat{S}_{2+/3+}(\alpha, \beta) &= \hat{B}(\beta)\hat{A}(\alpha)\hat{3}_c^\pm \\ \hat{S}_{2-/3-}(\alpha, \beta) &= \hat{B}(\beta)\hat{A}(\alpha)\hat{2}_x\hat{3}_c^\pm \end{aligned} \quad (2.10)$$

а изинговские оси

$$\mathbf{n}_{2\pm/3\pm}(\alpha, \beta) = (\hat{3}_c^\pm)^{-1} \mathbf{n}_{1\pm}(\alpha, \beta), \quad (2.11)$$

функция распределения также остается неизменной. Наличие связанных позиций $q = \langle 1\pm \rangle$, «2±» и «3±» приводит к восстановлению (в среднем по кристаллу) глобальной симметрии P321 несмотря на локальные нарушения.

Таким образом, в модели магнитной структуры учтено, что нарушение локальной симметрии может приводить к произвольной ориентации изинговских осей, распределению их направлений и распределению величины расщепления квазидублета в кристаллическом поле.

2.3 Свободная энергия редкоземельного иона в лангасите

Энергетические уровни некрамерсовского редкоземельного иона в локальной системе координат q -ой позиции, получены диагонализацией спин-гамильтониана (2.2):

$$E_{\pm}^{(q)}(\mathbf{H}_q, \mathbf{E}_q, \Delta, \alpha, \beta) = -\varepsilon_{VV}^{(q)}(\mathbf{H}_q) \pm \sqrt{(\mu\mathbf{H}_q + \mathbf{E}_q \hat{g}_{ME} \mathbf{H}_q)^2 + (\Delta + \mathbf{H}_q \hat{p} \mathbf{H}_q)^2}, \quad (2.12)$$

где $\varepsilon_{VV}^{(q)} = \frac{1}{2} \mathbf{H}_q \hat{\chi}_{VV} \mathbf{H}_q$ – смещение центра тяжести квазидублета за счет примешивания возбужденных уровней в магнитном поле. Второе слагаемое – расщепление квазидублета в эффективном поле.

Принимая во внимание наличие сильно отделенных от основного квазидублета энергетических уровней мультиплета с кратностью вырождения g (Рисунок 11), заселенность которых возрастает с температурой, статистическая сумма равна

$$Z_q(\mathbf{H}_q, \mathbf{E}_q, T, \Delta, \alpha, \beta) = e^{-\frac{E_+^{(q)}(\mathbf{H}_q, \mathbf{E}_q, \Delta, \alpha, \beta)}{k_B T}} + e^{-\frac{E_-^{(q)}(\mathbf{H}_q, \mathbf{E}_q, \Delta, \alpha, \beta)}{k_B T}} + g e^{-\frac{\Delta_{cf2}}{k_B T}}, \quad (2.13)$$

где T – температура и k_B – постоянная Больцмана. В результате, свободная энергия в q -ой позиции равна

$$f_q(\mathbf{H}_q, \mathbf{E}_q, T, \Delta, \alpha, \beta) = -n_R^q k_B T \ln Z_q(\mathbf{H}_q, \mathbf{E}_q, T, \Delta, \alpha, \beta), \quad (2.14)$$

$n_R^q = x_R N / 6$ – число магнитных редкоземельных ионов в q -ой позиции, x_R – общая концентрация магнитных редкоземельных ионов и $N = 1/V_0$ – общее число редкоземельных ионов в единице объема.

Полученная свободная энергия в локальной позиции будет использована для получения макроскопической намагниченности $\mathbf{M}$ и локальной поляризации $\mathbf{P}_q$.

2.4 Магнитные свойства редкоземельных лангаситов

Дифференцированием свободной энергии редкоземельного иона в q -ой позиции (2.14) по вектору магнитного поля $\mathbf{H}_q = \hat{S}_q \mathbf{H}$ ($\hat{S}_q$ – преобразования 2.5, 2.8, 2.10 из кристаллографической системы координат в локальную) в локальной системе координат, получена локальная намагниченность $\mathbf{M}_q$. Преобразованием намагниченности из локальной системы координат в кристаллографическую, с последующим ее усреднением по распределению в кристаллическом поле ρ_{cf} и вероятным направлениям изинговских осей ρ_G , а также суммированием по шести неэквивалентным позициям q получена макроскопическая намагниченность редкоземельных лангаситов:

$$\mathbf{M}(\mathbf{H}, T) = - \sum_q \langle \hat{S}_q^{-1} \frac{\partial f_q(\mathbf{H}_q, T, \Delta, \alpha, \beta)}{\partial \mathbf{H}_q} \rangle_{E=0} \quad (2.15.1)$$

которую, с учетом расщепления (2.12) и статистической суммы (2.13) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{M}(\mathbf{H}, T) = & \frac{x_R N}{6Z^{(0)}(T)} \sum_q \iiint (\boldsymbol{\mu}_q(\boldsymbol{\mu}_q \mathbf{H}) + \\ & + 2(\Delta + \mathbf{H} \hat{p}_q \mathbf{H}) \hat{p}_q \mathbf{H}) \chi_q \rho_G(\alpha, \beta) \rho_{cf}(\Delta) d\Delta d\alpha d\beta + \hat{\chi}_{VV}^{\Sigma}(T) \mathbf{H} + \hat{\chi}_{3...}(T) \mathbf{H}, \end{aligned} \quad (2.15.2)$$

(см [106] Глава 13 §5-6), где $\boldsymbol{\mu}_q = \mu_0 \mathbf{n}_q = \mu_0 \hat{S}_q^{-1} \mathbf{n}$ – магнитный момент квазидублета иона в q -ой позиции в кристаллографической системе координат, $Z^{(0)} = 1 + g e^{-\frac{\Delta_{cf2}}{k_B T}} / 2$ – статистическая сумма в отсутствие внешнего поля, учитывающая изменение заселенности возбужденных уровней, задаваемых величиной их «центра тяжести» Δ_{cf2} , $\hat{\chi}_{VV}^{\Sigma} = x_R N \sum_q \hat{\chi}_{VV}^{(q)} / 6Z^{(0)}(T) = x_R N \sum_q \hat{S}_q^{-1} \hat{\chi}_{VV} \hat{S}_q / 6Z^{(0)}(T)$ – суммарный по всем позициям q Ван-Флековский вклад в восприимчивость, $\hat{p}_q = \hat{S}_q^{-1} \hat{p} \hat{S}_q$ и

$$\begin{aligned}\chi_q(\mathbf{H}, \Delta, \alpha, \beta) &= \chi_q(\mathbf{H}_q, \Delta, \alpha, \beta) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{(\mu_q \mathbf{H})^2 + (\Delta + \mathbf{H} \hat{p}_q \mathbf{H})^2}} \text{th} \left(\frac{\sqrt{(\mu_q \mathbf{H})^2 + (\Delta + \mathbf{H} \hat{p}_q \mathbf{H})^2}}{k_B T} \right)\end{aligned}\quad (2.16)$$

эффективная локальная магнитная восприимчивость основного квазидублета редкоземельного иона в q -ой позиции. Важно заметить, что в силу выполнения равенств $\mu_q \mathbf{H} = \mu \mathbf{H}_q$ и $\mathbf{H} \hat{p}_q \mathbf{H} = \mathbf{H}_q \hat{p} \mathbf{H}_q$, восприимчивости, записанные в локальной и кристаллографической системах координат, совпадают.

Интегрирование в (2.15.2) ведется по расщеплению в кристаллическом поле и ориентации осей анизотропии, возникающими в результате случайного распределения Ga и Si. В выражении также учтены: вклад в намагниченность от нижнего квазидублета (первое слагаемое); 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, с усредненным квадратом матричного элемента $\widehat{A^2}$.

Два последних слагаемых: Ван-Флековский вклад и вклад, возникающей при переходах внутри возбужденных уровней

$\hat{\chi}_{3\dots}(T) = x_R N g \widehat{\mu_{eff}^2} e^{-\frac{\Delta_{cf2}}{k_B T}} / 2k_B T Z^{(0)}(T)$, соответственно. Тензор $\widehat{\mu_{eff}^2}$

определяется квадратами эффективных матричных элементов вдоль $(\mu_{eff}^{\parallel})^2$ и перпендикулярно $(\mu_{eff}^{\perp})^2$ оси c .

2.4.1 Магнитные свойства $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PGS)

В разделе представлены результаты исследования магнитных свойств PGS, опубликованные в работе [A1].

Кристаллическое поле V_{cf} произвольной симметрии расщепляет основной мультиплет 3H_4 некрамерсовского иона Pr^{3+} на $2J+1 = 9$ синглетов. При низких температурах основной квазидублет с величиной расщепления Δ определяет магнитные свойства Pr^{3+} . Нарушение локальной симметрии приводит к наличию в

системе распределения расщепления в кристаллическом поле (2.3).

Отсутствие насыщения кривых намагничивания в полях до 5 Тл (Рисунок 13) при низких температурах указывает на большую величину расщепления квазидублета. В результате, влияние распределения направлений изинговских осей на экспериментальные угловые зависимости намагниченности оказывается слабым. Это позволяет использовать минимальную модель для описания магнитных и магнитоэлектрических свойств PGS, а именно, не учитывать наличие распределения направлений изинговских осей (2.15.2).

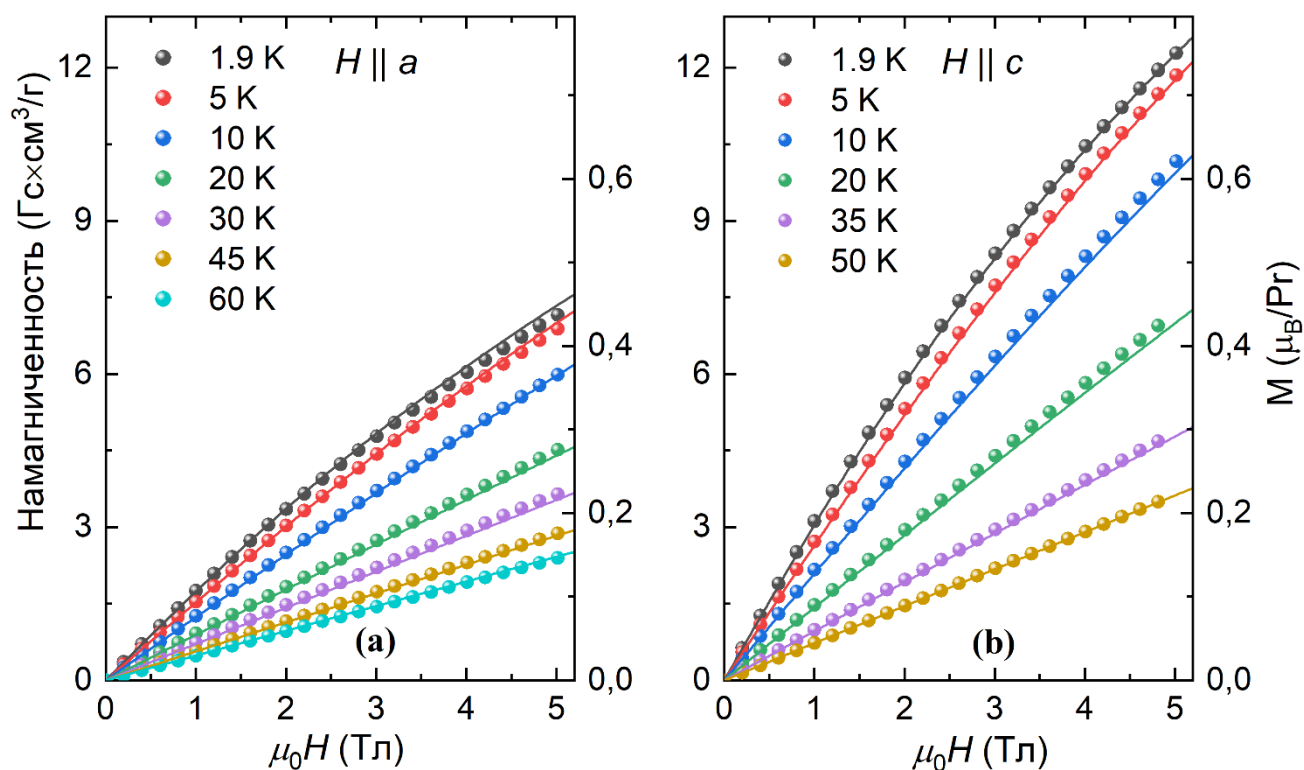


Рисунок 13 - Полевые зависимости намагниченности в PGS при температурах от 1,9 К до 60 К, в поле (a) $H \parallel a$ и (b) $H \parallel c$. Символы – эксперимент, сплошные линии – теоретический фит с параметрами, приведенными в Таблица 2.

Используя модель расщепление мультиплета редкоземельного иона в кристаллическом поле и сформулированную выше модель индуцированной магнитной структуры, выполнено согласованное моделирование полевых (Рисунок 13), угловых (Рисунок 14) и температурных (Рисунок 15) зависимостей намагниченности. Моделирование позволило определить магнитный момент

$\mu_0 \approx (2,34 \pm 0,07)\mu_B$ квазидублета Pr^{3+} и среднюю ориентацию оси анизотропии в позиции «1+» $\bar{\alpha} = 90^\circ \pm 1^\circ$ и $\bar{\beta} = -45,5^\circ \pm 1^\circ$ (Таблица 2), определяемую выражением (2.6). Таким образом оказывается, что в среднем, оси легкого намагничивания лежат в плоскости b^*c , а $\mathbf{n}_{1+} = \mathbf{n}_{1-}$, $\mathbf{n}_{2+} = \mathbf{n}_{2-}$, $\mathbf{n}_{3+} = \mathbf{n}_{3-}$ (Рисунок 16). Далее, при описании магнитных и магнитоэлектрических свойств PGS, эквивалентные изинговские оси будут обозначаться как $\mathbf{n}_q$.

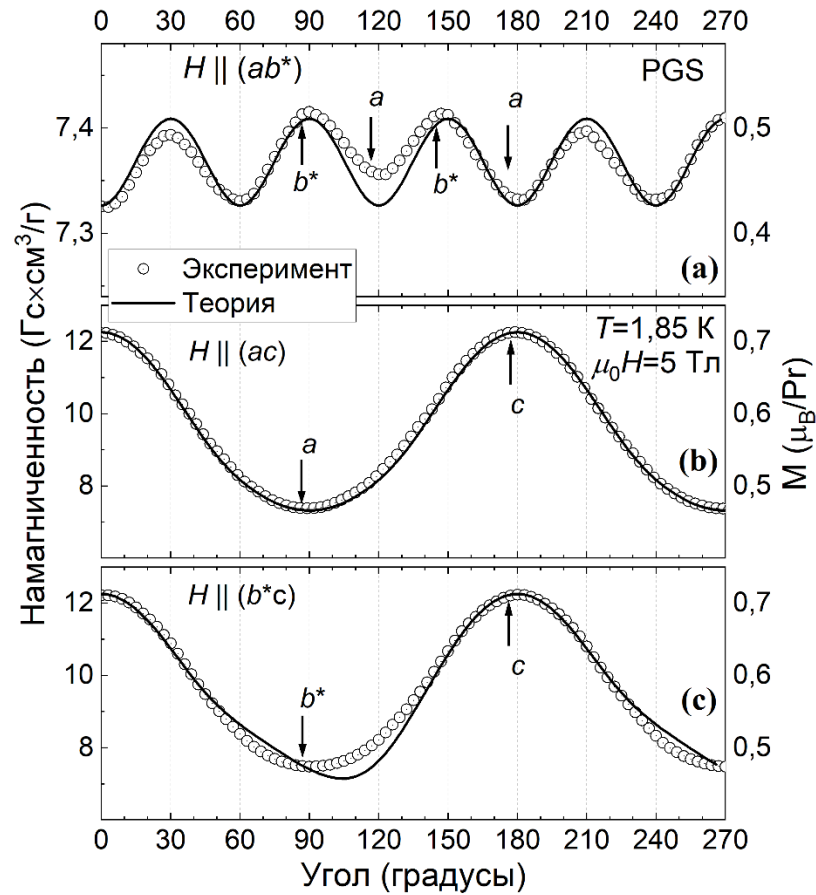


Рисунок 14 - Угловые зависимости намагниченности PGS в плоскостях (a) ab^* , (b) ac и (c) b^*c при температуре $T = 1,85$ К и в магнитном поле $\mu_0 H = 5$ Тл. Открытые символы – эксперимент, сплошные линии – теория. Здесь углы φ_H и θ_H обозначают поворот магнитного поля $\mathbf{H} = H(\cos\varphi_H \sin\theta_H, \sin\varphi_H \sin\theta_H, \cos\theta_H)$ в плоскостях ab^* ($\theta_H = \pi/2$), ac ($\varphi_H = 0$), или b^*c ($\varphi_H = \pi/2$). Открытые символы – эксперимент, сплошные линии – теоретический фит с параметрами, приведенными в Таблица 2.

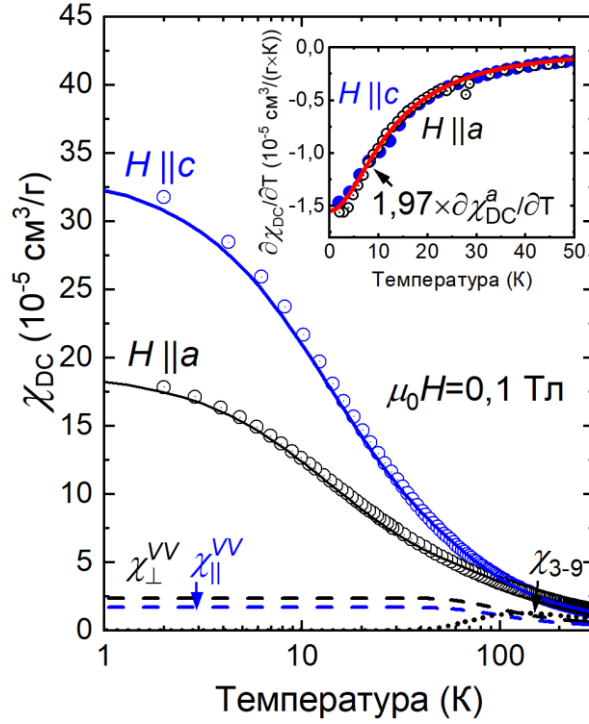


Рисунок 15 - Температурные зависимости магнитной восприимчивости PGS во внешнем магнитном поле $\mu_0 H = 0,1$ Тл, направленном параллельно ($H \parallel a$ - черный) и перпендикулярно ($H \parallel c$ - синий) базисной плоскости. Открытые символы – эксперимент, сплошные линии – теоретический фит с параметрами, приведенными в Таблица 2. Крупный пунктир – Ван-Флековский вклад (χ^{VV}), мелкий пунктир – восприимчивость возбужденных уровней (χ_{3-9}). На вставке показана температурная зависимость производной магнитной восприимчивости $\partial\chi_{DC}/\partial T$, отражающая одинаковый вклад в восприимчивость от квазидублета в поле, направленном вдоль осей a и c . Красная линия – производная выражения (2.18) при $H \parallel c$ ($\partial\chi_{DC}^a/\partial T$ умножена на 1,97 для сравнения).

Таблица 2 – Параметры магнитной структуры PGS: σ – параметр распределения (2.3) со средней величиной $\bar{\Delta}_{cf}$, μ_0 – магнитный момент квазидублета иона Pr^{3+} , $\bar{\alpha}$, – среднее отклонение изинговской оси в позиции «1+» от оси a и $\bar{\beta}$ – средней поворот локальной системы координат вокруг оси второго порядка (Рисунок 16), χ_{VVa} , χ_{VVb^*} и χ_{VVc} – Ван-Флековские восприимчивости, Δ_{cf2} – «центр масс» возбужденных уровней, $\mu_{eff}^{\parallel} \approx \mu_{eff}^{\perp}$ – эффективные магнитные моменты возбужденных уровней. Скобки демонстрируют набор констант, определяемых в указанном диапазоне температур.

Параметр	Величина	
σ	$11,5 \pm 1,0 \text{ K}$	$T \lesssim 50 \text{ K}$
$\bar{\Delta}_{cf}$	$14,4 \pm 1,4 \text{ K}$	
	$18(3) \text{ K [88]}$	
	20 K [86]	
μ_0	$(2,34 \pm 0,07)\mu_B$	
$\bar{\alpha}$	$90^\circ \pm 1^\circ$	
$\bar{\beta}$	$-45,5^\circ \pm 1,0^\circ$	
$\chi_{VVa} = \chi_{VVb^*}$	$(2,4 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Г}$	$T > 50 \text{ K}$
χ_{VVc}	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Г}$	
Δ_{cf2}	$260 \pm 50 \text{ K}$	
$\mu_{eff}^{\parallel} = \mu_{eff}^{\perp}$	$(0,7 \pm 0,1)\mu_B$	

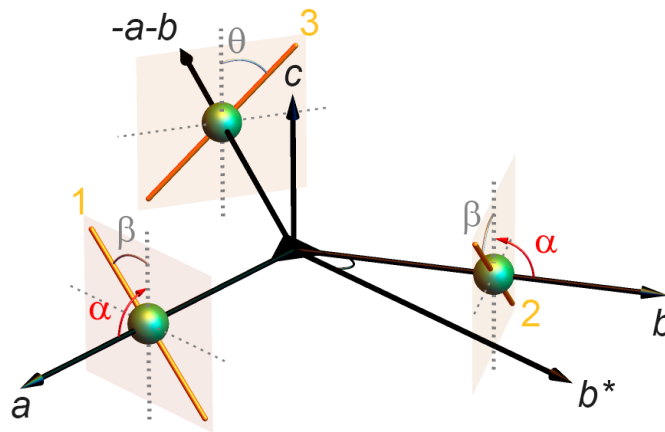


Рисунок 16 - Схематическое изображение изинговских осей Pr^{3+} в PGS. В локальных позиция оси отклонены на угол $\bar{\alpha} = 90^\circ$ от оси a и $\bar{\beta} = -45,5^\circ$ от плоскости ac .

При $T=1,85$ К в поле $\mu_0 H = 5$ Тл экспериментальные угловые зависимости в плоскостях ac и b^*c проявляют 180-ти градусную анизотропию с максимумом вдоль оси c (Рисунок 14). Помимо этого, слабая 60-ти градусная анизотропия наблюдалась в плоскости ab , с максимумом вдоль оси b^* . Эти угловые зависимости соответствуют тригональной симметрии.

Моделирование позволяет получить хорошее согласие теории и эксперимента при описании угловых зависимостей намагниченности в плоскостях ab и ac . Однако теоретическая угловая зависимость намагниченности в плоскости b^*c имеет заметную асимметрию относительно оси b^* , в отличие от экспериментальной (Рисунок 14). Первая особенность проявляется при отклонении на угол $44,5^\circ$ от оси c , когда поле ортогонально $\mathbf{n}_1$. Минимум угловой зависимости возникает в поле, ортогональном осям $\mathbf{n}_{2,3}$. Небольшая разница между экспериментальной и теоретической угловыми зависимостями намагниченности в плоскости b^*c (Рисунок 14с) может быть связана с пренебрежением распределением ориентаций изинговских осей в используемой упрощенной модели магнитной структуры. Такое распределение может привести к сглаживанию угловых зависимостей и уменьшению их асимметрии относительно оси b^* .

Распределение изинговских осей сильно влияет на намагниченность в более

сильных магнитных полях, а проявляется при измерениях локальной восприимчивости методом рассеяния поляризованных нейтронов (аналогично HoLGS, описываемого далее). Однако в рамках моделирования намагниченности в полях до 5 Тл, определить распределение изинговских осей не представляется возможным.

Для определения параметра σ , характеризующего распределение ρ_{cf} расщепления квазидублета в кристаллическом поле, возникающего в результате локальных нарушений симметрии, было проведено подробное теоретическое исследование магнитной восприимчивости PGS в широком диапазоне температур.

В слабых полях, когда $(\mu_q H) \ll k_B T$, Δ разложение интегральной (по распределению расщепления в кристаллическом поле) эффективной локальной восприимчивости (2.16) по полю, без учета наличия распределения направлений осей анизотропии, принимает вид:

$$\chi_q(\mathbf{H}, T) = \int \left(\frac{1}{\Delta} th\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) + \frac{1}{2\Delta} \left[\frac{\Delta}{k_B T} \cosh^{-2}\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) - th\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \right] \left(\frac{\mu_q \mathbf{H}}{\Delta}\right)^2 \right) \rho_{cf}(\Delta) d\Delta \quad (2.17)$$

Первое слагаемое не зависит от ориентации и величины магнитного поля и определяет вклад от квазидублета в температурную зависимость магнитной восприимчивости. Квадратичный по полю вклад в эффективную локальную восприимчивость зависит от взаимной ориентации магнитного поля и локальных изинговских осей. В области высоких температур он пропорционален $\sim T^{-3}$ и, как будет показано далее, определяет поведение поляризации и магнитоэлектрической восприимчивости вдоль оси c .

Ниже 50 К температурная зависимость магнитной восприимчивости определяется только поведением квазидублета. Используя разложение (2.17) в намагниченности (2.15.2), выделен основной вклад в магнитную восприимчивость в этой области температур:

$$\chi_H(T) = \frac{dM(\mathbf{H}, T)}{dH} \big|_{H \rightarrow 0} = \frac{N}{3} \sum_q \frac{(\mu_q \mathbf{H})^2}{H^2} \int \frac{1}{\Delta} \text{th}\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \rho_{cf}(\Delta) d\Delta + \hat{\chi}_{VV}^{\Sigma}. \quad (2.18)$$

Температурная зависимость производной $d\chi_H(T)/dT = -N \sum_q \int (\mu_q \mathbf{H})^2 \rho_{cf}(\Delta) d\Delta / 6H^2 k_B T^2 \cosh^2 \Delta / k_B T$, при этом, имеет единственный параметр σ и определяется поведением квазидублета, так как Ван-Флековский вклад от температуры не зависит. При $H \parallel c$ суммарная проекция магнитных моментов на направление поля равна $\sum_q (\mu_q \mathbf{H})^2 / H^2 \approx 3\mu_z^2$, а при $H \parallel a$: $\sum_q (\mu_q \mathbf{H})^2 / H^2 \approx 1,5\mu_y^2$. Отношение этих величин $\cos^2 \bar{\beta} / \sin^2 \bar{\beta} \approx 1.97$ ($\bar{\beta}$ - определён из угловых зависимостей намагниченности) - является коэффициентом пропорциональности между температурными зависимостями производных магнитных восприимчивостей при $H \parallel c$ и $H \parallel a$ (Рисунок 15 - вставка). Поведение обеих восприимчивостей является идентичным и хорошо описывается параметром $\sigma = 11,5 \pm 1,1$ К в распределении ρ_{cf} (2.3), что соответствует дисперсии $D_{\bar{\Delta}} = \sigma \sqrt{2 - \pi/2} = 7,5 \pm 0,7$ К. Среднее значение $\bar{\Delta}_{cf} = \sigma \sqrt{\pi/2} = 14,4 \pm 1,4$ К функции распределения отражает среднюю величину расщепления квазидублета, которая находится в согласии с величинами 18(3) К и 20 К, полученными методом мюонной релаксации[88] и из экспериментов по измерению теплоемкости[86], соответственно.

При $T > 50$ К температурная зависимость магнитной восприимчивости χ , в основном, определяется температурной зависимостью Ван-Флековской восприимчивости $\hat{\chi}_{VV}^{\Sigma}$ и вкладом от переходов между возбужденными уровнями Pr^{3+} ($k = 3, \dots, 9$). С увеличением температуры заселенность двух нижних синглетов падает и $\hat{\chi}_{VV}^{\Sigma}$ уменьшается (Рисунок 15). Величина Ван-Флековской восприимчивости в поле, направленном в базисной плоскости и перпендикулярно ей составляет $\chi_{VVa} = (2,4 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Г}$ и $\chi_{VVc} = (1,7 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Г}$ соответственно (Таблица 2), из которой эффективные вклады в магнитный момент равны $\mu_{VV}^{a,b*} = (1,7 \pm 0,3)\mu_B$ и $\mu_{VV}^c = (1,4 \pm 0,3)\mu_B$.

При высоких температурах, $T > 120$ К, переходы между возбужденными уровнями определяют основной вклад в магнитную восприимчивость (Рисунок 15), который эффективно учтен в выражении (2.15.2). Величина магнитного момента возбужденных уровней составляет $\mu_{eff}^{\parallel} = \mu_{eff}^{\perp} \approx (0,7 \pm 0,1)\mu_B$.

2.4.2 Магнитные свойства $(La_{1-x}Tb_x)_3Ga_5SiO_{14}$ (TbLGS)

Кристаллическое поле симметрии C_1 расщепляет основной мультиплет 7F_6 некрамерсовского иона Tb^{3+} на $2J + 1 = 13$ синглетов. При низких температурах магнитные свойства редкоземельного иона определяются квазидублетом с величиной расщепления Δ_{cf} .

Намагниченность в базисной плоскости быстро насыщается (при $\mu_0 H \approx 1$ Тл) и имеет небольшой наклон в области насыщения (Рисунок 17). Моделирование полевых зависимостей намагниченности показывает, что быстрое насыщение связано с малой средней величиной расщепления квазидублета $\Delta_{cf} = \bar{\Delta}_{cf} \lesssim 0,7$ К. При описании намагниченности вдоль осей b^* и c , мы дополнительно учитывали отклонение поведения ионов от изинговского (2.15.2), приводящее к большему наклону намагниченности в поле, направленном перпендикулярно изинговским осям.

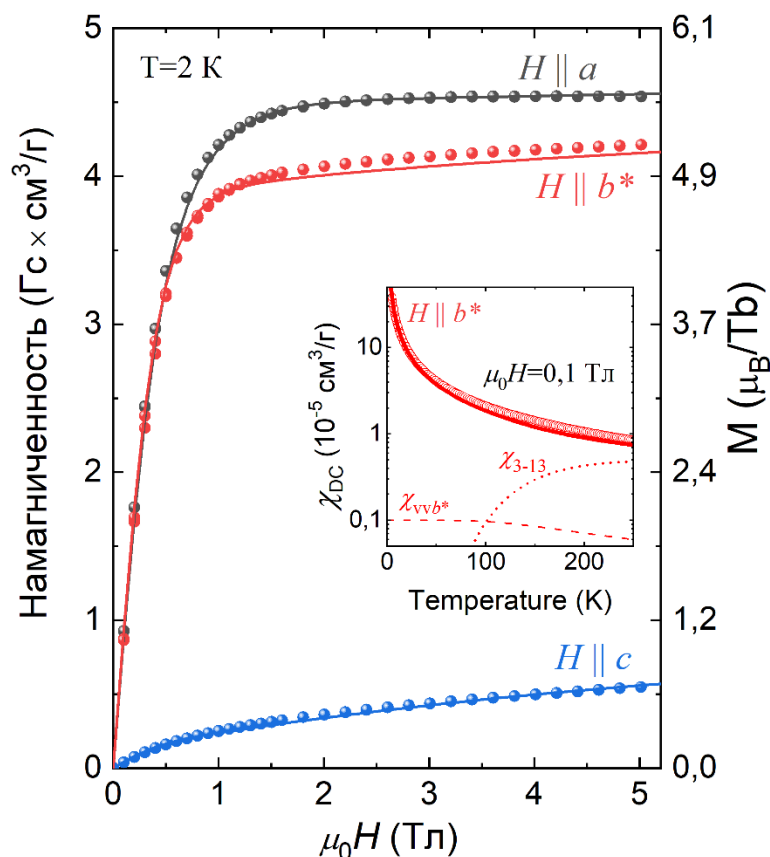


Рисунок 17 - Полевые зависимости намагниченности TbLGS ($x \approx 0,05$) при ориентации магнитного поля $H \parallel a$ (черный), b^* (красный) и c (синий) и температуре $T = 2 \text{ K}$. На вставке изображена температурная зависимость магнитной восприимчивости в поле $H \parallel b^*$ величиной $\mu_0 H = 0,1 \text{ Тл}$. Крупный пунктир – Ван-Флековский вклад ($\hat{\chi}^{VV}$), мелкий пунктир – восприимчивость возбужденных уровней ($\hat{\chi}_{3-9}$). Символы – эксперимент, сплошная линия – теория.

Намагниченность в плоскостях ac и b^*c проявляет сильную анизотропию с острым минимум при $H \parallel c$ (Рисунок 18b, c), что свидетельствует о малой дисперсии ориентаций изинговских осей.

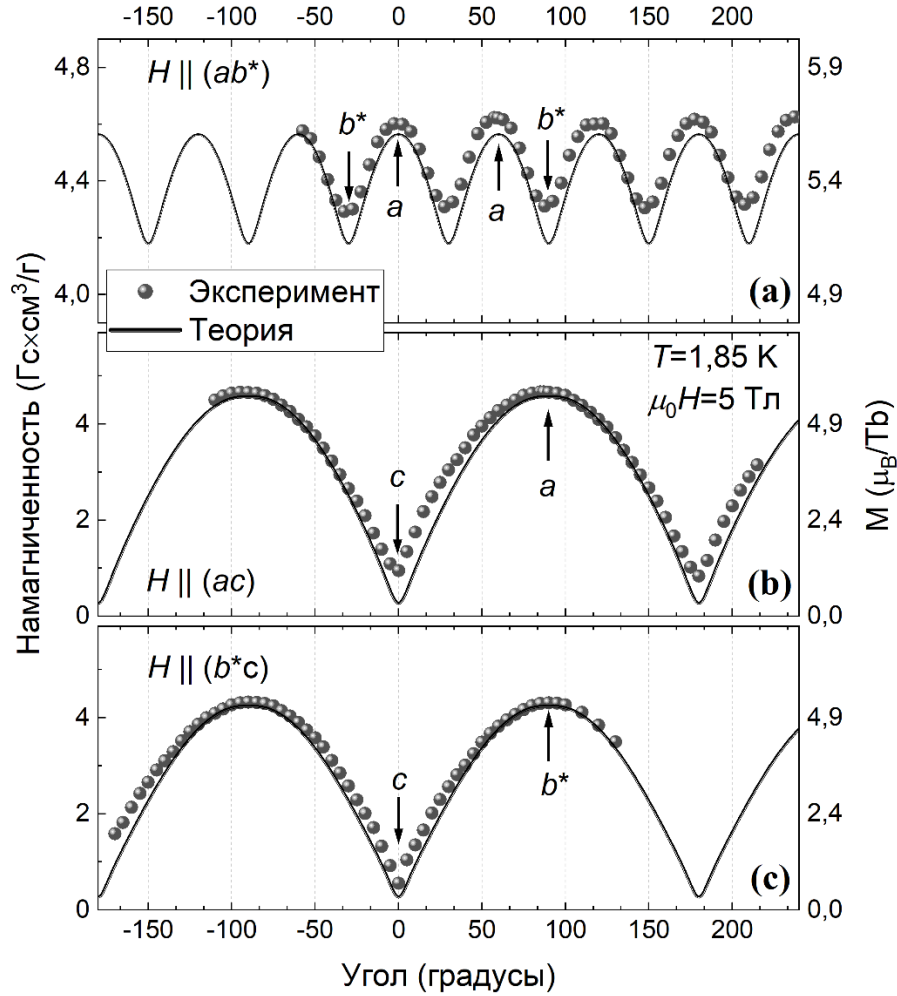


Рисунок 18 - Угловые зависимости намагниченности TbLGS ($x \approx 0,05$) при температуре 1,85 К и в магнитном поле величиной 5 Тл в плоскостях (a) ab^* , (b) ac и (c) b^*c . Символы – эксперимент, сплошная линия – теория.

Перечисленные факты позволяют не учитывать наличие распределения ρ_{cf} и ρ_G ($\rho_{cf} = \rho_G = 1$) в намагниченности (2.15.2) и восприимчивости (2.16) для описания магнитных свойств TbLGS, тогда формула (2.15.2) имеет вид:

$$\begin{aligned}
 M(H, T) \approx \frac{x_R N}{6} \sum_q (\mu_q(\mu_q H) + 2(\Delta_{cf} + H \hat{p}_q H) \hat{p}_q H) \chi_q(H, T) + \\
 + \hat{\chi}_{VV}^\Sigma(T) H + \hat{\chi}_{3-13}(T) H,
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

где $\chi_q = \tanh(\varepsilon_q / k_B T) / \varepsilon_q$ – эффективная локальная магнитная восприимчивость.

Для определения ориентации изинговских осей в TbLGS выполнено моделирование угловых зависимостей намагниченности при $\mu_0 H = 5$ Тл и $T = 1,9$ К.

В области насыщения ($\mu_q \mathbf{H} \gg \Delta_{cf}, k_B T$) проекция намагниченности на направление поля равна $M_H = \chi_{Tb} N \sum_q |\mu_q \mathbf{H}| / 6 + \mathbf{H} \hat{\chi}_{VV}^{\Sigma} \mathbf{H} / H$. При вращении магнитного поля в плоскости ab^* максимум намагниченности достигается при $H \parallel a$ и наблюдается 60° анизотропия (Рисунок 18a). Это указывает на ориентацию локальных осей намагниченности $\mathbf{n}_q$ вдоль осей второго порядка $a, b, -a-b$ (Рисунок 19). При этом, намагниченность в плоскостях ac и b^*c пропорциональна $|\sin \theta_H|$, где θ_H - отклонение магнитного поля от оси c , что также согласуется с наблюдаемыми в эксперименте зависимостями (Рисунок 18b, c). Ненулевое значение намагниченности при $H \parallel c$ может быть связано с наличием малого ($\sim 0,25\%$) числа искаженных позиций, имеющих проекцию изинговской оси на ось c или неточной ориентацией образца. Вклад в поляризацию от искаженных позиций мал и в диссертационной работе опущен.

Таким образом, в TbLGS влияние локальных нарушений симметрии на величину расщепления квазидублета в кристаллическом поле и ориентацию изинговских осей является слабым, поэтому в работе использована минимальная модель, в рамках которой предполагается, что локальная симметрия не нарушена, а изинговские оси направлены вдоль осей второго порядка (Рисунок 19).

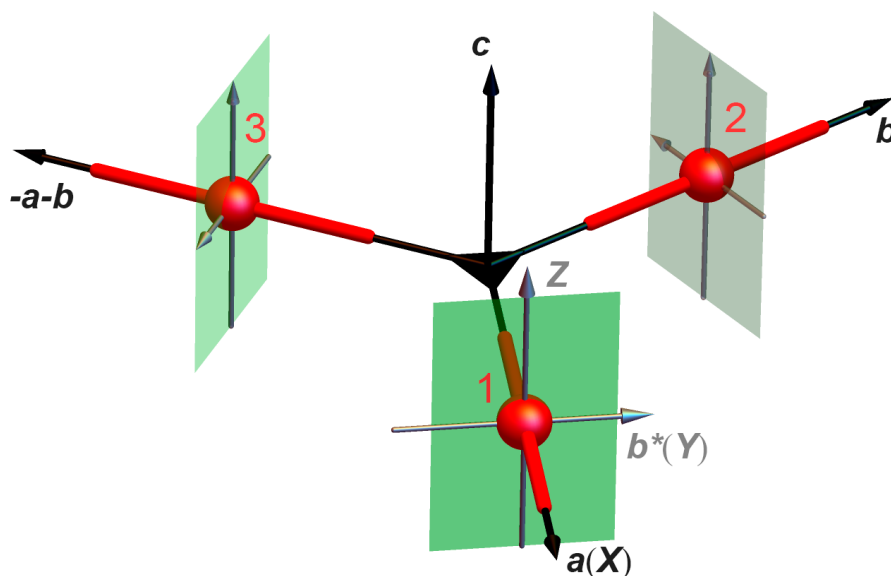


Рисунок 19 - Схематическое изображение трех неэквивалентных магнитных позиций ионов Tb^{3+} в TbLGS. Красные оси демонстрируют направление

изинговских осей, параллельных локальным осям C_2 . Локальный электрический дипольный момент индуцируется в плоскостях перпендикулярных изинговским осям, отмеченных зеленым. Локальная система координат выбрана таким образом, что $X \parallel C_{2a}$, $Z \parallel c$, ось Y ортогональна X , Z , и направлена так, что XYZ образуют правую тройку векторов.

Магнитная восприимчивость, полученная из (2.19) при $\mu_q H \ll \Delta_{cf}$, имеет температурную зависимость $\sim T^{-1}$ (Рисунок 17 - вставка) вплоть до 100 K, где начинают проявляться вклады от вышележащих уровней $\hat{\chi}_{3-13}$, отделенных от основного квазидублета на величину $\Delta_{cf2} \sim 250$ K.

Помимо величины расщепления основного квазидублета, согласованное моделирование полевых и температурных зависимостей намагниченности Tb-LGS позволило определить его магнитный момент $\mu_0 = (8,25 \pm 0,02)\mu_B$. Полученные характеристики магнитной подсистемы далее используются для моделирования индуцированной магнитным полем поляризации.

2.4.3 Магнитные свойства $(La_{1-x}Ho_x)_3Ga_5SiO_{14}$ (HoLGS)

Магнитные и магнитоэлектрические свойства в легированном соединении на основе лантана $(La_{0.985}Ho_{0.015})_3Ga_5SiO_{14}$ с тяжелым редкоземельным ионом Ho^{3+} были исследованы в работе [15]. Однако предложенная в [15] модель основного состояния редкоземельного иона и направлений изинговских осей не учитывает нарушение локальной симметрии C_2 . Влияние нарушения локальной симметрии на магнитные свойства лангаситов впервые продемонстрированы в работах [A2-A3].

Основной мультиплет иона Ho^{3+} в кристаллическом поле симметрии C_1 расщепляется на $2J+1 = 17$ синглетов. Магнитные свойства иона Ho^{3+} в лангасите, схожи с магнитными свойствами иона Tb^{3+} . Они также определяются поведением квазидублета с малой величиной расщепления $\Delta_{cf} = \bar{\Delta}_{cf} \lesssim 1,5$ K [15], сильно отделенного от вышележащих уровней, что позволяет считать ион изинговским. Матричный элемент оператора магнитного момента между волновыми функциями этого квазидублета определяет намагниченность ионов Ho^{3+} , обладающих сильной анизотропией. Это согласуется с низкотемпературным поведением кривых

намагничивания, которые имеют большой наклон в слабых магнитных полях и быстро насыщаются в поле $\mu_0 H \sim 1$ Т (Рисунок 20).

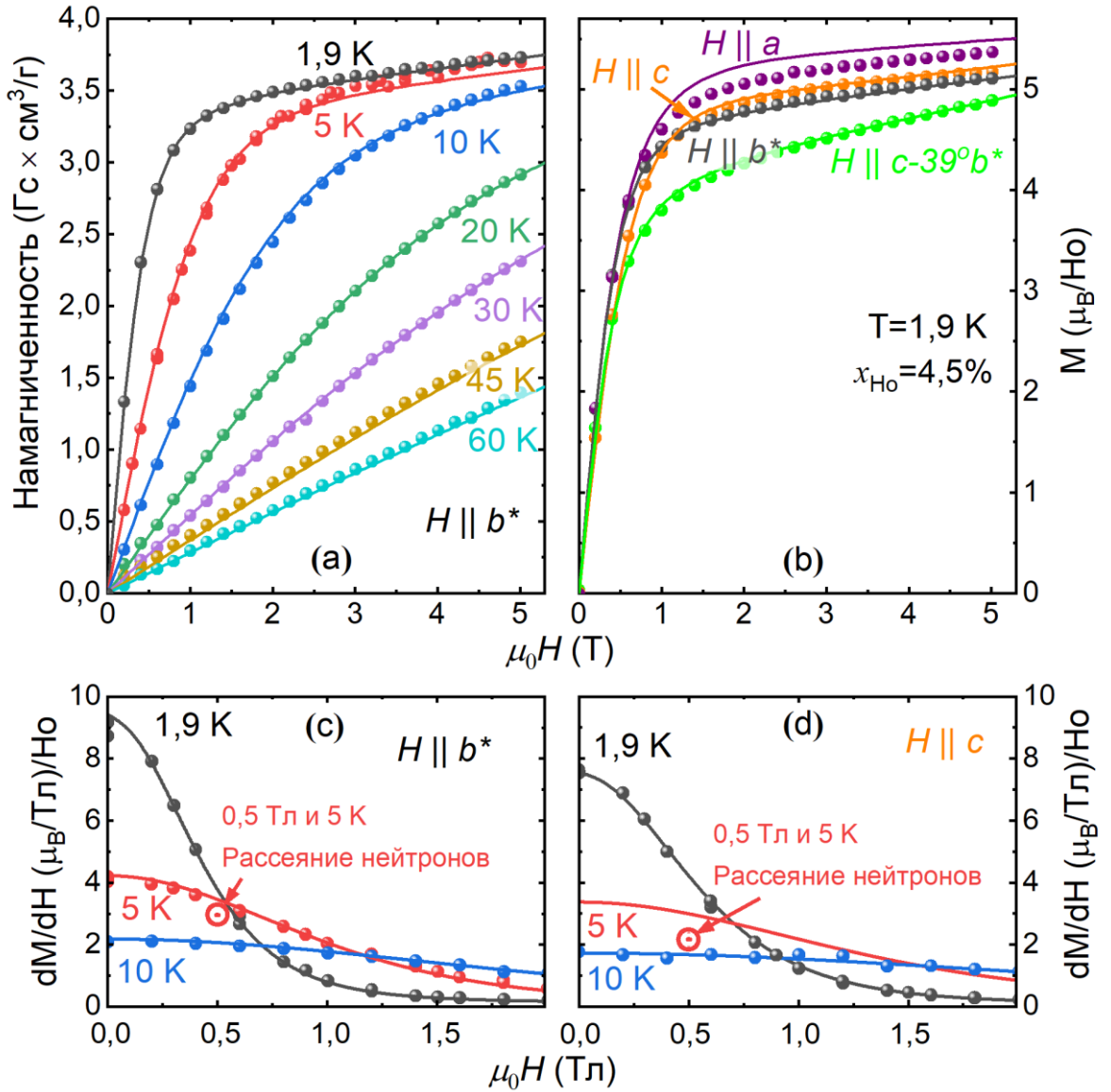


Рисунок 20 - (a) Кривые намагничивания HoLGS ($x \approx 0,045$) при $H \parallel b^*$ и температурах от 1,9 K до 60 K. (b) Сравнение кривых намагничивания в полях $H \parallel a$, b^* , c и $c-39^\circ b^*$ при температуре $T = 1,9$ K. Направление $c-39^\circ b^*$ соответствует минимуму угловой зависимости в плоскости b^*c (см. Рисунок 21). (c) Сравнение магнитных восприимчивостей, полученных из кривых намагничивания и из дифракции поляризованных нейтронов при в поле $H \parallel b^*$ и (d) для $H \parallel c$. Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – теория.

Как и в случае TbLGS, в силу малой средней величины расщепления $\bar{\Delta}_{cf}$ в

кристаллическом поле, идентифицировать дисперсию функции распределения ρ_{cf} (2.3) возможно только в области температур менее 1 К. Поэтому, для упрощения, ρ_{cf} в (2.14) при описании магнитных свойств HoLGS была опущена.

Направление изинговской оси в HoLGS определяется произвольно ориентированным вектором $\mathbf{n}_{1+}(\alpha, \beta) = (\cos\alpha, \sin\alpha\sin\beta, \sin\alpha\cos\beta)$ (2.6). Как было упомянуто ранее, случайное распределение ионов Ga и Si нарушает локальную симметрию и приводит к случайному распределению углов α и β (2.7) со средними значениями $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$.

Под действием преобразования симметрии C_2 угол $\bar{\alpha}$ не меняется, а угол $\bar{\beta}$ переходит в $\bar{\beta}-\pi$, таким образом функция распределения ρ_G (2.7) переходит в $\rho_G'(\alpha, \beta) = \text{Exp}[-\frac{(\alpha-\bar{\alpha})^2}{2\sigma_\alpha^2}]\text{Exp}[-\frac{(\beta-(\bar{\beta}-\pi))^2}{2\sigma_\beta^2}]/2\pi\sigma_\alpha\sigma_\beta$. Это позволяет перейти от двух изинговских осей $\mathbf{n}_{1+}$ и $\mathbf{n}_{1-}$ (2.6, 2.9) в искаженной локальной позиции к одной $\mathbf{n}_1$, определенной обобщенной функцией распределения

$$\rho_+ = \frac{1}{2}(\rho_G + \rho_G') \quad (2.20)$$

и с сохраняющейся симметрией C_2 .

Дополнительные позиции «2» и «3» связаны с «1» поворотом вокруг тригональной оси (C_3) на углы $\pm 120^\circ$. Как и ранее, матрицы поворота $\hat{3}_c^\pm$ определяют направления изинговских осей $\mathbf{n}_{2,3}(\alpha, \beta) = \hat{3}_c^\pm \mathbf{n}_1(\alpha, \beta)$ в позициях «2» и «3». Функция распределения ρ_+ , при этом, остается неизменной.

Усредненная по трем типам позиций магнитных ионов с функцией распределения ρ_+ намагниченность (2.15.2) в HoLGS равна

$$\mathbf{M} = \frac{1}{3}n_{Ho} \sum_{q=1,2,3} \iint [\boldsymbol{\mu}_q(\mathbf{H}\boldsymbol{\mu}_q) + 2(\Delta_{cf} + \mathbf{H}\hat{p}_q\mathbf{H})\hat{p}_q\mathbf{H}] \frac{\tanh(\varepsilon_q/k_B T)}{\varepsilon_q} \rho_+ d\alpha d\beta + \hat{\chi}_{VV}^{(q)} \mathbf{H}. \quad (2.21)$$

Введенная таким образом, трехподрешеточная модель с распределением ρ_+ эквивалентна ранее приведенной шестиподрешеточной модели. Для интерпретации кривых намагничивания удобно использовать

шестиподрешеточную модель, а для нейтронных данных трехподрешеточную модель с обобщенной функцией распределения.

Шестиподрешеточная модель с изинговскими осями $n_{q\pm}$ (2.6, 2.9, 2.11) позволяет качественно объяснить наличие экстремумов в угловых зависимостях намагниченности. Наиболее ярко особенности изинговского поведения иона Ho^{3+} в магнитном поле проявляются в области насыщения ($\mu_0 H > 1$ Тл, при низких температурах $T < 5$ К), а именно, при ориентации магнитного поля ортогонально наиболее вероятным направлениям изинговских осей возникают минимумы в угловых зависимостях намагниченности (Рисунок 21).

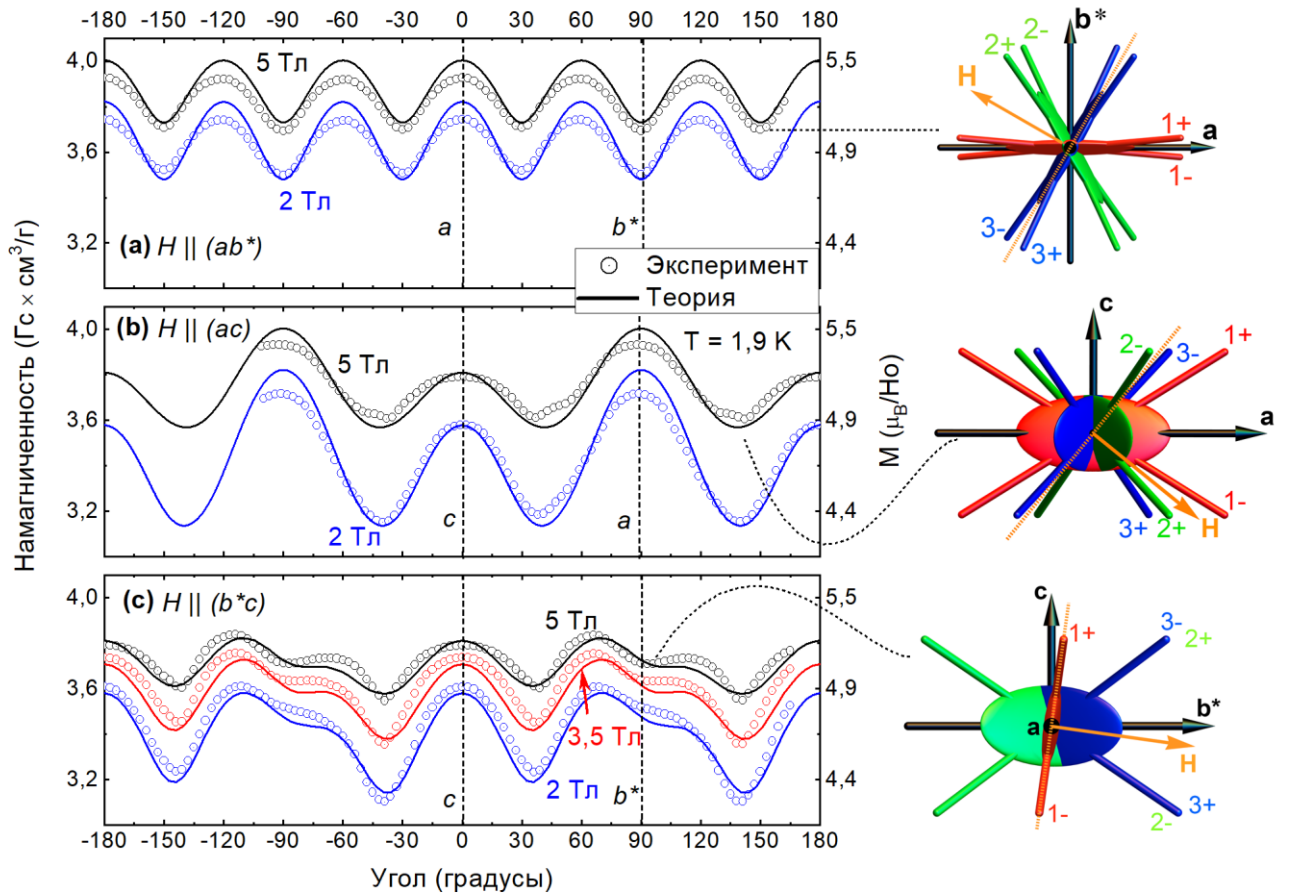


Рисунок 21 - Угловые зависимости намагниченности HoLGS ($x \approx 0,045$) в плоскостях (a) ab^* , (b) ac и (c) b^*c при температуре $T = 1,9$ К во внешнем магнитном поле $\mu_0 H = 5$ Тл – черный; 3,5 Тл – красный; 2 Тл – синий. Открытые символы – эксперимент, сплошные линии – теория. Схемы в колонке справа показывают ориентацию магнитного поля в точках, соответствующих минимумам угловых зависимостей, когда поле перпендикулярно определенным изинговским осям Ho^{3+} .

«1±», «2±» и «3±» - показывают ориентацию шести локальных осей намагничивания Ho^{3+} .

При вращении магнитного поля в плоскости ab^* намагниченность $M \sim \sin 6\varphi_H$ (Рисунок 21a). Наличие шестидесятиградусной анизотропии обусловлено эквивалентностью ориентаций магнитных моментов вдоль и против изинговских осей. При повороте магнитного поля на 90° должно наблюдаться 3 минимума. Например, в диапазоне от 0 до $+90^\circ$, когда магнитное поле $\mathbf{H}$ ортогонально наиболее вероятным осям $\mathbf{n}_{2+}$, $\mathbf{n}_{2-}$ и $\mathbf{n}_{1-}$. Однако в действительности, направления $\mathbf{n}_{2+}$ и $\mathbf{n}_{2-}$ оказываются близки (Рисунок 21b), и из-за наличия дисперсии изинговских осей соответствующие минимумы оказываются неразличимы.

При повороте магнитного поля на 180° в плоскости ac наблюдается два минимума с небольшой асимметрией (Рисунок 21b), каждый из которых является комбинацией трех более слабых. Например, при повороте поля от оси c к a – поле оказывается ортогонально трем наиболее вероятным направлениям изинговских осей: $\mathbf{n}_{1-}$, $\mathbf{n}_{2+}$ и $\mathbf{n}_{3+}$ при $\theta_H \approx 32^\circ$, 49° и 53° соответственно. Такие особенности неразрешимы, так как они сглаживаются из-за случайного распределения направлений изинговских осей. Из соотношения намагниченностей при $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \parallel a$ получена оценка среднего отклонения изинговских осей в функции распределения ρ_G (2.7): $\bar{\alpha} \approx 32^\circ$ (Рисунок 22a).

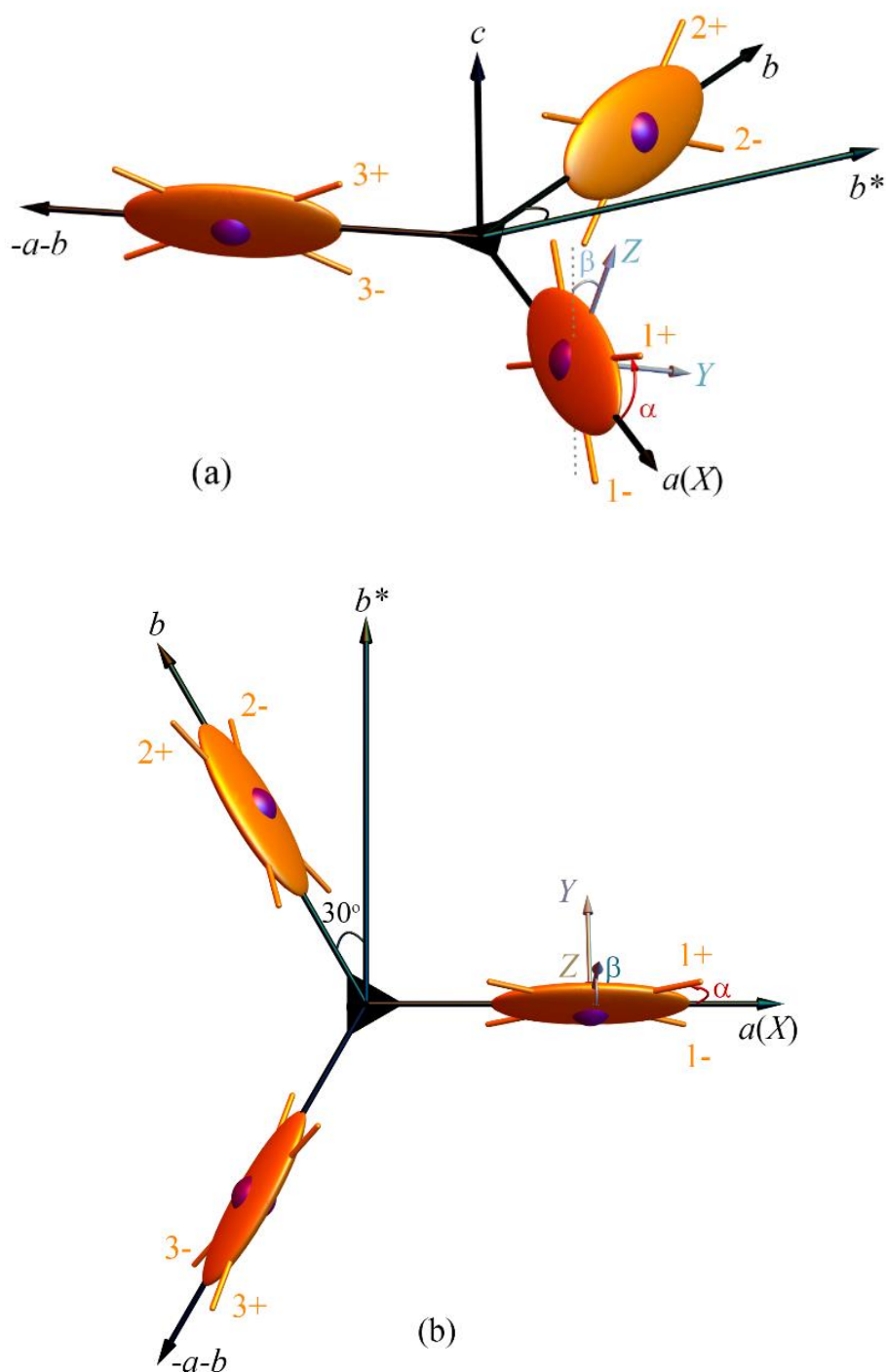


Рисунок 22 - Изображение эллипсоидов восприимчивостей и наиболее вероятных направлений изинговских осей (а) - в трехмерном виде и (b) - в проекции на ab плоскость в HoLGS. Цифрами « $1\pm$, $2\pm$, $3\pm$ » - обозначены наиболее вероятные направления изинговских осей в соответствующих позициях. В позиции «1» изображена система координат XYZ , повернутая на угол β вокруг оси второго порядка. α – отклонение наиболее вероятных направлений изинговских осей от плоскости ab .

Особенности, связанные с ориентацией изинговских осей сильно проявляются в плоскости b^*c . При вращении магнитного поля в плоскости b^*c углы, при которых поле ортогонально осям n_{3-} и n_{2+} , n_{1+} и n_{1-} , n_{2-} и n_{3+} - совпадают. В результате, в угловых зависимостях наблюдается 3 минимума при повороте поля на 180° (Рисунок 21с). Вблизи $H \parallel b^*$ существует локальный минимум, он возникает, когда поле ортогонально n_{1+} и n_{1-} . ($\theta_H \approx 94^\circ$). Угол $\theta_H \neq 90^\circ$, а в угловых зависимостях намагниченности существует асимметрия при изменении знака проекции магнитного поля на ось c ($\theta_H = 90^\circ \pm \delta$) (Рисунок 21с). Это свидетельствует об отклонении осей n_{1+} и n_{1-} от локальной плоскости ac (Рисунок 22). Величина отклонения равна $\bar{\beta} \approx -4^\circ \pm 2^\circ$, что совпадает с величиной отклонения, определяемого из дифракции поляризованных нейтронов (с учетом величины ошибки).

Используя намагниченность (2.15.2) и сформулированную модель основного состояния HoLGS, выполнено моделирование полевых зависимостей намагниченности (Рисунок 20). Из кривых намагничивания в поле, направленном вдоль кристаллографических осей a , b^* и c , определены концентрация ионов Ho^{3+} $x_{\text{Ho}} = (1,45 \pm 0,05)\%$ и $(4,45 \pm 0,05)\%$ и магнитный момент квазидублета $\mu_0 = (9,4 \pm 0,1)\mu_B$. Для описания магнитных свойств двух разных составов достаточно учета величины концентрации редкоземельных ионов.

При $H \parallel a$, b^* и c угол наклона намагниченности в области насыщения небольшой. С другой стороны, в поле ортогональном одной из изинговских осей (Рисунок 21b - $H \parallel c$ - $39^\circ b^*$), угол наклона значительно возрастает. Это связано с появлением отклонения от чисто изинговского поведения. Компоненты тензора $\hat{p}$, определяющие угол наклона равны $p_x = 0$, $p_y = 17 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Тл}$ и $p_z = 42,1 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Тл}$. Небольшой наклон намагниченности в поле, направленном вдоль осей a , b^* и c отражает наличие Ван-Флекавского вклада в магнитную восприимчивость. Вклады от всех неэквивалентных позиций оцениваются величинами

$$\chi_{vva} = \chi_{vvb^*} = \frac{1}{6} x_{\text{Ho}} \left| \sum_{q=1\pm, 2\pm, 3\pm} \hat{\chi}_{VV}^{(q)} \mathbf{H}/H \right|_{a, b^*} = 2,7 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Тл}, \text{ и}$$

$$\chi_{vvc} = \frac{1}{3} \chi_{Ho} \left| \sum_{q=1\pm, 2\pm, 3\pm} \hat{\chi}_{VV}^{(q)} \mathbf{H}/H \right|_c = 1,2 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Тл}.$$

Случайное распределение изинговских осей приводит к размытию минимумов угловых зависимостей, это, в совокупности с учетом отклонения от изинговского поведения, позволяет количественно описать их глубину (Рисунок 21а-с) при величинах дисперсий наиболее вероятных направлений изинговских осей равных $\sigma_\alpha = 6,7^\circ$ и $\sigma_\beta = 8^\circ$.

Магнитная восприимчивость, рассчитанная с использованием полученных параметров магнитной структуры, хорошо согласуется с восприимчивостью, полученной из измерений дифракции поляризованных нейтронов (Рисунок 23) [A2].

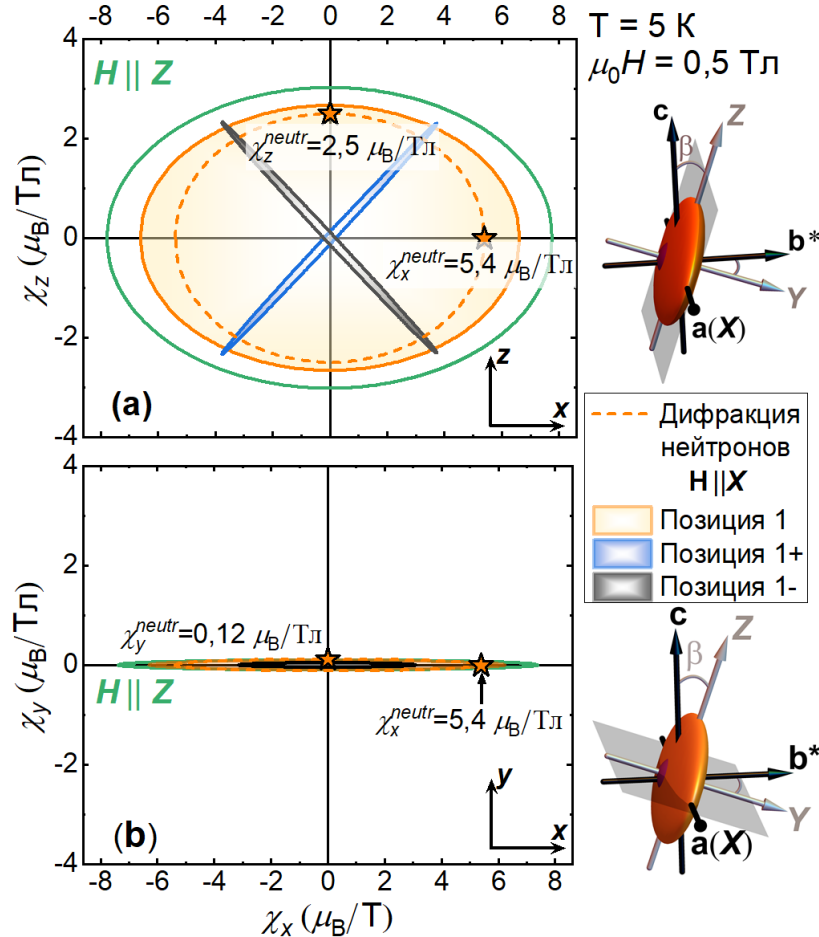


Рисунок 23 - Рассчитанные и измеренные эллипсоиды магнитной восприимчивости иона Ho^{3+} в HoLGS ($x \approx 0,045$) в локальной системе координат пары искаженных позиций, связанных симметрией C_2 . Продемонстрированы проекции эллипсоидов на плоскости (a) XZ и (b) XY локальной системы координат

в поле $\mu_0 H = 0,5$ Тл при температуре $T = 5$ К. Справа схематически изображен эллипсоид магнитной восприимчивости позиции и секущие его плоскости, соответствующие XZ и XY . Локальная система координат пары искаженных позиций XYZ связана с кристаллографической - поворотом на угол $\beta \sim -4^\circ$ вокруг оси второго порядка. Сплошные линии – расчет: оранжевым – суммарная восприимчивость двух искаженных позиций; синим и черным - восприимчивости позиций «1+» и «1-» соответственно. Пунктирные линии – срезы эллипсоидов, главные оси которых (значения отмечены звездочками) получены из дифракции поляризованных нейтронов.

Магнитные восприимчивости локальных позиций, которые определены из нейтронографических исследований, представляют собой суперпозицию восприимчивостей двух искаженных позиций $\mathbf{n}_{1+}$ и $\mathbf{n}_{1-}$, связанных симметрией C_2 . Из приращения $d\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_1(\mathbf{H} + d\mathbf{h}) - \mathbf{M}_1(\mathbf{H})$ намагниченности $\mathbf{M}$ (2.21) при бесконечно малом изменении магнитного поля $d\mathbf{h}$ определен тензор эффективной локальной восприимчивости $\hat{\chi}^{(1)}$ в позиции «1» (позиции «2» и «3» связаны с позицией «1» операцией симметрии C_3).

В слабых магнитных полях, $\mu_0 H < k_B T$, Δ_{cf} , приращение намагниченности $d\mathbf{M}_1$ можно линеаризовать по приращению поля $d\mathbf{h}$ и представить в виде:

$$d\mathbf{M}_1 = \chi_{Ho} \hat{\chi}^{(1)}(\mathbf{H}) d\mathbf{h}, \quad (2.22)$$

где эффективная локальная восприимчивость с компонентами $\xi, \eta = a, b^*, c$ равна

$$\chi_{\xi\eta}^{(1)}(\mathbf{H}) = \iint \left(\mu_\xi \mu_\eta - \frac{1}{4} \left(\frac{\mu_1 \mathbf{H}}{k_B T} \right)^2 (2\mu_\xi \mu_\eta + \mu_\xi^2) \right) (k_B T)^{-1} \rho_+ da d\beta + \chi_{VV}^{\xi\eta} \quad (2.23)$$

Для упрощения, перенормировка расщепления кристаллического поля во внешнем магнитном, обусловленная влиянием возбужденных состояний Ho^{3+} , опущена.

Линеаризация по H хорошо работает в слабых магнитных полях и при высоких температурах. В кристаллографической системе координат тензор восприимчивости, определяемый компонентами (2.23), равен

$$\hat{\chi}^{(1)} = \iint \begin{pmatrix} \mu_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_y^2 & \mu_y \mu_z \\ 0 & \mu_y \mu_z & \mu_z^2 \end{pmatrix} (k_B T)^{-1} \rho d\alpha d\beta + \hat{\chi}_{VV}^{(1)} =$$

$$= \begin{pmatrix} 8,47 & 0 & 0 \\ 0 & 0,08 & 0,23 \\ 0 & 0,23 & 3,32 \end{pmatrix} (\mu_B/\text{Ho})/\text{Тл} \quad (2.24)$$

где последнее равенство получено при $T = 5 \text{ К}$ с учётом симметрии C_2 , которая запрещает существование определенных компонент, что позволяет свести обобщенную функцию распределения ρ_+ к распределению ρ для одной позиции.

Восприимчивость в позиции «1» описывается компонентами $\hat{\chi}^{(1)}$ (Рисунок 23), а восприимчивости в позициях «2» и «3» связаны с «1» поворотом на $\pm 120^\circ$ (Рисунок 22). Вращение вокруг оси a на угол $\beta^{rot} = \frac{1}{2} \arctan(\int \sin 2\beta \rho d\beta / \int \cos 2\beta \rho d\beta) \approx -4^\circ$ диагонализует $\hat{\chi}^{(1)}$. С учетом погрешности, угол β^{rot} совпадает с углом, полученным из рассеяния поляризованных нейтронов $\beta_{\text{neutr}} \approx 13^\circ \pm 7^\circ$. Таким образом, в локальной системе координат, связанной с кристаллографической поворотом на угол β^{rot} вокруг оси X , параллельной оси второго порядка $C_2(a)$ (Рисунок 23 - справа), магнитная восприимчивость хорошо описывается эллипсоидом $x^2/\chi_{xx}^2 + y^2/\chi_{yy}^2 + z^2/\chi_{zz}^2 = 1$. Собственные векторы, описывающие магнитный эллипсоид иона Ho в локальной позиции, равны

$$\chi_{xx}\mathbf{X} + \chi_{yy}\mathbf{Y} + \chi_{zz}\mathbf{Z} = 8,47\mathbf{X} + 0,07\mathbf{Y} + 3,34\mathbf{Z} [\mu_B/\text{Ho}]/\text{Тл}. \quad (2.25)$$

Их величины оказались больше полученных из дифракции поляризованных нейтронов:

$$\chi_x\mathbf{X} + \chi_y\mathbf{Y} + \chi_z\mathbf{Z} = 5,40\mathbf{X} + 0,12\mathbf{Y} + 2,50\mathbf{Z} [\mu_B/\text{Ho}]/\text{Тл}. \quad (2.26)$$

Причина этого связана с нелинейностями, присутствующими уже в поле 0,5 Тл. При увеличении магнитного поля магнитная восприимчивость уменьшается. В полях $(\mu\mathbf{H})^2 \sim (k_B T)^2$ необходимо учитывать квадратичный по вектору магнитного поля $\mathbf{H}$ вклад. Из (2.23) следует, что его наличие приводит к уменьшению величины $\hat{\chi}^{(1)}$, а также делает позиции «1», «2» и «3» - неэквивалентными. Это необходимо учитывать при определении магнитной

восприимчивости при анализе неупругого рассеяния нейтронов. Используя (2.23) были уточнены собственные векторы, описывающие эллипсоиды магнитной восприимчивости иона Но в области нелинейности ($T = 5$ K and $\mu_0 H = 0,5$ Тл) при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{X}$ и $\mathbf{Z}$ соответственно:

$$\begin{aligned}\chi_{xx}\mathbf{X} + \chi_{yy}\mathbf{Y} + \chi_{zz}\mathbf{Z} &= 7,79\mathbf{X} + 0,06\mathbf{Y} + 3,02\mathbf{Z} [\mu_B/\text{Ho}]/\text{Тл} \\ \chi_{xx}\mathbf{X} + \chi_{yy}\mathbf{Y} + \chi_{zz}\mathbf{Z} &= 6,62\mathbf{X} + 0,05\mathbf{Y} + 2,67\mathbf{Z} [\mu_B/\text{Ho}]/\text{Тл}.\end{aligned}\tag{2.27}$$

Собственные векторы оказались ближе к полученным из дифракции нейтронов (2.26), но различны при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{X}$ и $\mathbf{Z}$. Здесь пренебрегается зависимостью β^{rot} от $\mathbf{H}$. Магнитные восприимчивости из эксперимента по рассеянию нейтронов получены из одновременного анализа данных при $\mathbf{H} \parallel b^*$, b и c в предположении связи локальных позиций операциями симметрии C_3 . Однако, из-за нелинейного члена в (2.23) отклик позиций отличается в зависимости от ориентации магнитного поля относительно эллипсоидов восприимчивостей в них. Таким образом, в данном конкретном случае, тензор восприимчивости, полученный из данных по дифракции нейтронов ($\hat{\chi}^{\text{neutr}}$), следует интерпретировать как усредненный и эффективный.

Ненулевая восприимчивость в поле $d\mathbf{h} \parallel \mathbf{Y}$ (Рисунок 23) возникает в результате распределения направлений изинговских осей и наличия отклонения от изинговского поведения, последнее не учтено в (2.22-2.26). Учет этих особенностей удваивает $\chi_{yy} \approx 0,10 (\mu_B/\text{Ho})/\text{Тл}$. Рисунок 23b включает эллипс восприимчивости в плоскости XY , рассчитанный численно из $d\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_1(\mathbf{H} + d\mathbf{h}) - \mathbf{M}_1(\mathbf{H})$. Получено хорошее согласие между рассчитанной и полученной из дифракции нейтронов компонентой χ_{yy} . Однако, важно отметить, что эффективная восприимчивость χ_{yy}^{neutr} имеет большую относительную ошибку в силу малости ее величины. К тому же, используемое распределение Гаусса для случайных отклонений изинговских осей является модельным приближением, что может приводить к ошибкам расчёта восприимчивости в поле ортогональном изинговским осям. Наконец, при оценке величины $\hat{p}$, которая описывает отклонение от изинговского поведения и сильно влияет на величину χ_{yy} , не учтены особенности волновых функций и спектра Ho^{3+} . Строгий математический учет различных распределений (конфигураций) ионов

Ga, Si и расчет спектра ионов Ho^{3+} позволили бы провести более детальное моделирование магнитных свойств, но в рамках диссертационной работы использован более простой подход.

2.4.4 Сравнение магнитных свойств редкоземельных лангаситов

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 14, Рисунок 18, Рисунок 21) 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 $45,5^\circ$, 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.

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 $\sim -4^\circ \pm 2^\circ$ 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 21). Предложенная модель позволила описать не только статические магнитные свойства соединения, но и экспериментальные данные по дифракции поляризованных нейтронов.

Помимо ориентаций осей легкого намагничивания, согласованное моделирование угловых и полевых зависимостей намагниченности позволило определить концентрацию редкоземельных ионов (x_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 (Таблица 3) использованы для описания индуцированной магнитным полем электрической поляризации.

Таблица 3 – Характеристики основного квазидублета ионов Pr^{3+} , Tb^{3+} и Ho^{3+} в лангаситах PGS, TbLGS и HoLGS: x_R – концентрация редкоземельных ионов, σ – параметр распределения расщепления в кристаллическом поле со средней величиной $\bar{\Delta}_{\text{cf}}$, 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
x_R	100%	$5,00 \pm 0,05\%$	$(1,45 \pm 0,05)\%$ $(4,45 \pm 0,05)\%$
σ	$11,5 \pm 1,0 \text{ K}$	-	-
$\bar{\Delta}_{\text{cf}}$	$14,4 \pm 1,4 \text{ K}$	$\lesssim 0,7 \text{ K}$	$\lesssim 1,5 \text{ K}$
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	$\sim -4^\circ \pm 2^\circ$
σ_α	-	-	$6,7^\circ$
σ_β	-	-	8°

2.5 Электрическая поляризация в редкоземельных лангаситах

Для анализа особенностей индуцированной магнитным полем электрической поляризации в редкоземельных лангаситах, в эффективном спин-гамильтониане (2.2) учтен дополнительный магнитоэлектрический член, который возникает из недиагональных членов во втором порядке теории возмущения (2.1) в результате влияния возбужденных уровней на основной квазидублет. Магнитоэлектрический вклад пропорционален комбинациям компонент магнитного $\mu_B g_L \hat{\mathbf{J}} \mathbf{H}$ и электрического $\hat{\mathbf{d}} \mathbf{E}$ возмущений, из которых получен магнитоэлектрический вклад в расщепление $\mathbf{E}_q \hat{g}_{ME} \mathbf{H}_q$ (2.12), где магнитоэлектрический тензор (матрица) искаженной позиции редкоземельного иона в общем случае имеет отличными от нуля все девять компонент.

Дифференцированием свободной энергии $f_q(\mathbf{H}_q, \mathbf{E}_q, T, \Delta, \alpha, \beta)$ (2.14) локальной позиции q по вектору электрического поля $\mathbf{E}_q$ (опуская несущественные слагаемые, связанные с Ван-Флековским вкладом и отклонением от изинговского поведения), получена поляризация в локальной системе координат q -ой позиции:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_q^{loc}(\mathbf{H}_q, T, \Delta, \alpha, \beta) &= - \frac{\partial f_q(\mathbf{H}_q, \Delta, \alpha, \beta)}{\partial \mathbf{E}_q} \Big|_{\mathbf{E}=0} = \\ &= \frac{x_R N}{6} \hat{g}_{ME} \mathbf{H}_q(\alpha, \beta) \mu_0 \left(\mathbf{n} \mathbf{H}_q(\alpha, \beta) \right) \chi_q(\mathbf{H}_q, T, \Delta, \alpha, \beta), \end{aligned} \quad (2.28)$$

определяемая магнитным моментом μ_0 и магнитной восприимчивостью χ_q (2.16) в локальной системе координат. Тогда, поляризация q -ой позиции в кристаллографической системе координат равна

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_q(\mathbf{H}, T, \Delta, \alpha, \beta) &= \hat{S}_q^{-1} \mathbf{P}_q^{loc} = \\ &= x_R N \hat{S}_q^{-1}(\alpha, \beta) \hat{g}_{ME} \hat{S}_q(\alpha, \beta) \mathbf{H} \mu_0 (\mathbf{n}_q(\alpha, \beta) \mathbf{H}) \chi_q(\mathbf{H}, T, \Delta, \alpha, \beta) \end{aligned} \quad (2.29)$$

и является функцией углов, связывающих локальную систему координат (и соответствующие изинговские оси) с кристаллографической. Как и при описании магнитных свойств, $\hat{S}_q$ – преобразования 2.5, 2.8, 2.10 из кристаллографической

системы координат в локальную q -ой позиции.

Выражение для поляризации в лангаситах получено путем суммирования по всем магнитным позициям и интегрирования по функциям распределения кристаллического поля и направлений изинговских осей:

$$\mathbf{P}(\mathbf{H}, T) = \frac{1}{6} \chi_R N \sum_q \iiint \mathbf{P}_q(\mathbf{H}, T, \Delta, \alpha, \beta) \rho_G(\alpha, \beta) \rho_{cf}(\Delta) d\Delta d\alpha d\beta. \quad (2.30)$$

Вклад в поляризацию в редкоземельных лангаситах, в общем случае, определяется девятью микроскопическими параметрами — компонентами магнитоэлектрического тензора $\hat{g}_{ME}$.

Операции симметрии C_2 и C_3 связывают неэквивалентные позиции редкоземельных ионов, таким образом определяя взаимосвязь локальных магнитных восприимчивостей (2.16). Например, восприимчивости χ_{1+} и χ_{1-} связаны операцией симметрии C_2 , относительно которой их сумма оказывается инвариантной, а разность меняет знак. Восприимчивости $\chi_{2\pm}$ и $\chi_{3\pm}$ связаны с $\chi_{1\pm}$ операцией симметрии C_3 . В результате, комбинации магнитных восприимчивостей могут относиться к различным неприводимым представлениям пространственной группы лангаситов. С учетом этого составлены неприводимые комбинации магнитных восприимчивостей (2.16):

$$\begin{aligned} \chi^+ &= \frac{1}{6} (\chi_{1+} + \chi_{1-} + \chi_{2+} + \chi_{2-} + \chi_{3+} + \chi_{3-}) \\ \chi^- &= \frac{1}{6} (\chi_{1+} - \chi_{1-} + \chi_{2+} - \chi_{2-} + \chi_{3+} - \chi_{3-}) \\ \chi_{123}^+ &= \frac{1}{6} (2(\chi_{1+} + \chi_{1-}) - (\chi_{2+} + \chi_{2-}) - (\chi_{3+} + \chi_{3-})) \\ \chi_{123}^- &= \frac{1}{6} (2(\chi_{1+} - \chi_{1-}) - (\chi_{2+} - \chi_{2-}) - (\chi_{3+} - \chi_{3-})) \\ \chi_{23}^+ &= \frac{\sqrt{3}}{6} ((\chi_{2+} + \chi_{2-}) - (\chi_{3+} + \chi_{3-})) \\ \chi_{23}^- &= \frac{\sqrt{3}}{6} ((\chi_{2+} - \chi_{2-}) - (\chi_{3+} - \chi_{3-})). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Суммарная магнитная восприимчивость χ^+ - показывает отклик магнитной подсистемы как целого на внешнее магнитное поле, является конечной величиной

при $H \rightarrow 0$ и уменьшается с ростом магнитного поля в силу насыщения магнитных моментов. При $H \rightarrow 0$ восприимчивости в χ , $\chi_{123}^{\pm}$, $\chi_{23}^{\pm}$ взаимно скомпенсированы, а с ростом магнитного поля, из-за различающегося намагничивания ионов в разных позициях, их отклик оказывается неэквивалентным, что приводит к χ , $\chi_{123}^{\pm}$, $\chi_{23}^{\pm} \neq 0$.

Таблица 4 отражает трансформационные свойств восприимчивостей $\chi^{\pm}$, $\chi_{123}^{\pm}$, $\chi_{23}^{\pm}$, магнитного $\mathbf{H}$ и электрического $\mathbf{E}$ полей. Из них составлены актуальные комбинации восприимчивости с компонентами магнитного поля, которые принадлежат тем же представлениям Γ_2 и Γ_3 , что и компоненты электрического поля E_c и $E_{a,b*}$, соответственно. Набор феноменологических констант при комбинировании магнитных восприимчивостей $\chi^{\pm}$, $\chi_{123}^{\pm}$, $\chi_{23}^{\pm}$ с компонентами магнитного поля значительно превышает количество микроскопических параметров в (2.30). Однако в области слабых магнитных полей ($\mu_0 H \ll k_B T$, Δ) микроскопические особенности не проявляются и феноменологический подход оказывается оправданным.

При описании магнитоэлектрических свойств редкоземельных лангаситов использованы как микроскопический, так и феноменологических подходы, а также определена их взаимосвязь.

Таблица 4 – Неприводимые представления пространственной группы P321 и трансформационные свойства компонент магнитного поля $\mathbf{H}$, нелинейных восприимчивостей $\chi^\pm, \chi_{123}^\pm, \chi_{23}^\pm$ и электрического поля $\mathbf{E}$.

	Матрицы неприводимых представлений группы			Компоненты $\mathbf{H}$		Магнитные восприимчивости	Неприводимые комбинации	$\mathbf{E}$
Пр.	E	C_2	2_a	H_ζ	H_ζ^2	$\chi(H)$		
Γ_1	1	1	1		$H_a^2 + H_b^{*2}; H_c^2$	χ^+		
Γ_2	1	1	-1	H_c		χ^-	$\chi^-(H_a^2 + H_b^{*2}); \chi^- H_c^2;$ $\chi_{23}^+ H_b^* H_c - \chi_{123}^+ (-H_a H_c);$ $\chi_{23}^+ (H_a^2 - H_b^{*2}) - \chi_{123}^+ (-2H_a H_b^*);$ $\chi_{123}^- H_b^* H_c - \chi_{23}^- (-H_a H_c);$ $\chi_{123}^- (H_a^2 - H_b^{*2}) - \chi_{23}^- (-2H_a H_b^*);$	E_c
Γ_3	1	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} H_a \\ H_b^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} H_b^* H_c \\ -H_a H_c \\ H_a^2 - H_b^{*2} \\ -2H_a H_b^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \chi_{123}^+ \\ \chi_{23}^+ \\ \chi_{23}^- \\ \chi_{123}^- \end{pmatrix}$	$\chi^+ \begin{pmatrix} H_b^* H_c \\ (-H_a H_c) \end{pmatrix}; \chi^+ \begin{pmatrix} (H_a^2 - H_b^{*2}) \\ (-2H_a H_b^*) \end{pmatrix}; \dots$	$\begin{pmatrix} E_a \\ E_b^* \end{pmatrix}$

2.5.1 Поляризация в $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PGS)

Анализ магнитных свойств PGS показал, что для описания магнитных свойств в исследуемом диапазоне магнитных полей достаточно использовать наиболее вероятные (средние) направления локальных осей анизотропии, которые оказываются в плоскости b^*c и удовлетворяют симметрии C_2 ($\chi_{q+} = \chi_{q-}$). Это позволяет свести 6 комбинаций эффективных локальных магнитных восприимчивостей (2.31) к трем:

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) \\ \chi_{123} &= \frac{1}{3}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3) \\ \chi_{23} &= \frac{\sqrt{3}}{3}(\chi_2 - \chi_3).\end{aligned}\tag{2.32}$$

Используя Таблица 4 с учетом $\chi_{q+} = \chi_{q-}$ построена редуцированная таблица неприводимых комбинаций χ , χ_{123} , χ_{23} и магнитного/электрического полей $\mathbf{H}/\mathbf{E}$ (Таблица 5).

Таблица 5 - Неприводимые представления пространственной группы P321 и трансформационные свойства компонент магнитного поля $\mathbf{H}$, нелинейных восприимчивостей χ , χ_{123} , χ_{23} и электрического поля $\mathbf{E}$.

	Матрицы неприводимых представлений группы			Компоненты $\mathbf{H}$		Магнитные восприимчивости	Неприводимые комбинации	$\mathbf{E}$
Пр.	E	C_2	2_a	H_ζ	H_ζ^2	$\chi(H)$		
Γ_1	1	1	1		$H_a^2 + H_b^{*2}; H_c^2$	χ		
Γ_2	1	1	-1	H_c			$\chi_{23}H_b^*H_c - \chi_{123}(-H_aH_c)$ $\chi_{23}(H_a^2 - H_b^{*2}) - \chi_{123}(-2H_aH_b^*)$	E_c
Γ_3	1	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} H_a \\ H_b^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} H_b^*H_c \\ -H_aH_c \\ H_a^2 - H_b^{*2} \\ -2H_aH_b^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \chi_{123} \\ \chi_{23} \end{pmatrix}$	$\chi \begin{pmatrix} H_b^*H_c \\ -H_aH_c \end{pmatrix}; \chi \begin{pmatrix} (H_a^2 - H_b^{*2}) \\ (-2H_aH_b^*) \end{pmatrix};$	$\begin{pmatrix} E_a \\ E_b^* \end{pmatrix}$

В экспериментально исследуемом диапазоне магнитных полей (до 5 Тл) и температур (от 1.9 К до 160 К) в PGS отсутствует насыщения магнитных моментов, поэтому микроскопические особенности поляризации не проявляются и для ее описания достаточно феноменологического подхода с ограниченным числом магнитоэлектрических слагаемых. В частности, электрическую поляризацию $\mathbf{P}$ (2.30) можно представить в виде симметризованных комбинаций эффективных локальных магнитных восприимчивостей (2.32) с квадратичными комбинациями компонент магнитного поля. Это позволяет ограничиться двумя феноменологическими константами $L_{1,2}$ для описания поляризации в базисной плоскости ($P_{a,b*}$) и двумя $L_{3,4}$ для описания поляризации вдоль тригональной оси (P_c).

Магнитоэлектрическая часть термодинамического потенциала $\Phi_{\text{МЕ}}$ получена комбинированием компонент электрического поля в плоскости ab^* ($E_{a,b*}$) с неприводимыми комбинациями эффективных локальных магнитных восприимчивостей и компонентами магнитного поля:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{МЕ}}(H, T) = & -\frac{L_1\mu_0}{Z^{(0)}(T)}(E_a H_{b*} H_c - E_{b*} H_a H_c)\chi(H, T) - \\ & -\frac{L_2\mu_0}{Z^{(0)}(T)}(E_a(H_a^2 - H_{b*}^2) - 2E_{b*} H_a H_{b*})\chi(H, T) - \\ & -\frac{\alpha_1^{\text{vv}}}{Z^{(0)}(T)}(E_a H_{b*} H_c - P_{b*} H_a H_c) - \frac{\alpha_2^{\text{vv}}}{Z^{(0)}(T)}(E_a(H_a^2 - H_{b*}^2) - 2E_{b*} H_a H_{b*}) + \\ & \dots, \end{aligned} \quad (2.33)$$

где учтен разрешенный симметрией Ван-Флека вклада, а также температурное изменение статистической суммы $Z^{(0)}$, обусловленное уменьшением заселенности основного квазидублета с ростом температуры.

Дополнительные вклады в термодинамический потенциал, возникающие при комбинировании χ_{123} , χ_{23} с квадратичными компонентами магнитного поля (например, $E_a(\chi_{123} H_{b*} H_c - \chi_{23}(-H_a H_c)) + E_{b*}(-\chi_{123}(-H_a H_c) - \chi_{23} H_{b*} H_c)$) и относящиеся к представлению Γ_3 , опущены. При $(\mu_q \mathbf{H}) \ll k_B T$, Δ они, в отличие от

вкладов с χ , квадратичных по компонентам магнитного поля, пропорциональны H^4 и в поляризации P_{a,b^*} в исследуемом диапазоне магнитных полей и температур практически не проявляются.

В результате, a - и b^* - компоненты поляризации можно представить в виде:

$$\begin{aligned} P_a(H, T) &= \alpha_1(\mathbf{H}, T)H_{b^*}H_c + \alpha_2(\mathbf{H}, T)(H_a^2 - H_{b^*}^2) \\ P_{b^*}(H, T) &= \alpha_1(\mathbf{H}, T)(-H_aH_c) + \alpha_2(\mathbf{H}, T)(-2H_aH_{b^*}) \end{aligned} \quad (2.34)$$

где $\alpha_{1,2}(\mathbf{H}, T) = \alpha_{1,2}^{(2)}(\mathbf{H}, T) = (L_{1,2}\mu_0\chi(\mathbf{H}, T) + \alpha_{1,2}^{VV})/Z^{(0)}(T)$ - квадратичные магнитоэлектрические восприимчивости. Феноменологические константы $L_{1,2}$ определяются компонентами микроскопического тензора $\hat{g}_{ME}$ в (2.30) с учетом взаимосвязи локальной поляризации q -ой позиции с макроскопической поляризацией.

Используя полученные выражения, выполнено моделирование полевых зависимостей электрической поляризации P_a в PGS при различных температурах (Рисунок 24). При $T < 50$ К и $H \rightarrow 0$ квадратичные магнитоэлектрические восприимчивости $\alpha_{1,2}(T) = L_{1,2}\mu_0\chi(T) + \alpha_{1,2}^{VV}$ определяются в основном температурными зависимостями эффективных локальных магнитных восприимчивостей которые задаются выражением (2.17) (Рисунок 24с), с параметрами μ_0 , $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$ и σ , определяемыми из магнитных свойств Таблица 3. При высоких температурах Ван-Флековский вклад становится значимым, что приводит к необходимости учета $Z^{(0)}(T)$ в квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостях $\alpha_{1,2}(\mathbf{H}, T)$. Таким образом, феноменологические константы получены из согласованного моделирования поляризации P_a .

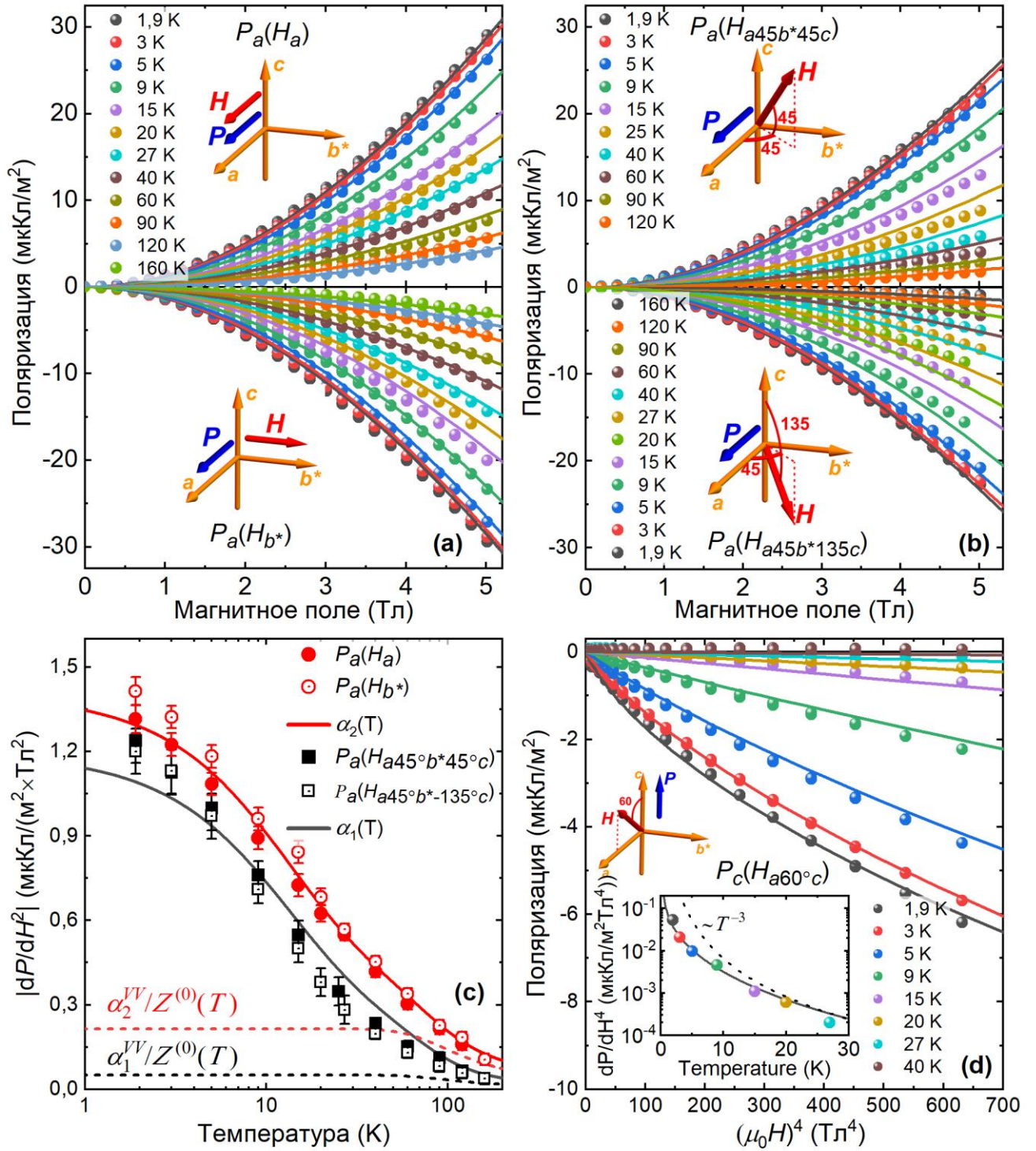


Рисунок 24 - Полевые зависимости электрической поляризации P_a в PGS индуцированной магнитным полем (a) $H \parallel a, b^*$ и (b) $H \parallel a_{45^\circ b^*45^\circ c}, a_{45^\circ b^*135^\circ c}$ (отклоненным от оси c на углы 45° и 135° в вертикальной плоскости, пересекающей плоскость ab^* под углом 45° к оси a) при различных температурах. (c) Температурные зависимости квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{1,2}(T)$ при $H \parallel a, b^*, a_{45^\circ b^*\pm 45^\circ c}$, полученные из полевых

зависимостей P_a . (d) Зависимости электрической поляризации P_c от $(\mu_0 H)^4$ при различных температурах. Поле отклонено на угол 60° от оси c в плоскости ac . На вставке изображена температурная зависимость dP/dH^4 , демонстрирующая отклонение от $\alpha^{(4)}(T) \sim T^{-3}$ при низких температурах. Символы – эксперимент, сплошные линии – теория.

Таблица 6. Величины магнитоэлектрических констант в PGS: L_i – феноменологические магнитоэлектрические константы, $\alpha_{1/2}^{VV}$ – Ван-Флековские магнитоэлектрические вклады.

Константа	Величина
[мкКл/(м ² ×Тл)]	
L_1	38 ± 1
L_2	14 ± 1
L_3	123 ± 1
L_4	-7 ± 1
α_1^{VV}	$0,14 \pm 0,02$
α_2^{VV}	$0,19 \pm 0,02$

Важно отметить, что во всем диапазоне исследуемых температур и магнитных полей сохраняются соотношения $P_a(H_a) = -P_a(H_{b*})$ и $P_a(H_{a45b*45^\circ c}) = -P_a(H_{a45b*135^\circ c})$, что также подтверждается выражениями (2.34) с учетом разложения χ .

При низких температурах и в сильных магнитных полях ~ 5 Тл существует небольшое расхождение теории и эксперимента. В этой области начинают проявляться дополнительные вклады в поляризацию от χ_{123} и χ_{23} . Они возникают из-за неэквивалентности позиций во внешнем магнитном поле и дают небольшой вклад в плоскостную поляризацию ($P_{a,b*}$). Однако вклады, связанные с

неэквивалентным намагничиванием позиций во внешнем магнитном поле (χ_{123} и χ_{23}) в PGS можно наблюдать при исследовании P_c уже в полях до 5 Тл.

Поляризация вдоль тригональной оси P_c преобразуется по одномерному представлению Γ_2 группы $R321$, которое возникает начиная с четвертой степени по полю $H_x H_z (H_x^2 - 3H_y^2)$. В случае PGS, P_c определяется квадратичными комбинациями компонент магнитного поля с зависящими от поля восприимчивостями χ_{123} , χ_{23} (Таблица 5) и представляется в виде:

$$P_c(H, T) = L_3 \mu_0 (\chi_{23} H_{b^*} H_c - \chi_{123} (-H_a H_c)) + L_4 \mu_0 (\chi_{23} (H_a^2 - H_{b^*}^2) - \chi_{123} (-2H_a H_{b^*})). \quad (2.35)$$

Используя разложение (2.17) локальных восприимчивостей в симметризованных комбинациях (2.32), можно показать, что в области слабых полей и высоких температур ($\mu_q H \ll k_B T$, Δ), поляризация $P_c \sim H^4$ и определяется всего одной феноменологической константой:

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

$$\alpha^{(4)}(T) = [\frac{1}{2} L_3 n_y^2 + + 2L_4 n_y n_z] \int \frac{\mu_0^3}{2\Delta^3} \left[\frac{\Delta}{k_B T} \cosh^{-2}(\frac{\Delta}{k_B T}) - th(\frac{\Delta}{k_B T}) \right] \rho(\Delta) d\Delta \quad (2.36)$$

где $\mathbf{n}(\bar{\beta}) = (0, \sin \bar{\beta}, \cos \bar{\beta})$ – направление оси анизотропии (получено из магнитных свойств), а комбинация $\frac{1}{2} L_3 n_y^2 + 2L_4 n_y n_z \approx 24$ мКл/(м²×Тл). Температурная зависимость магнитоэлектрической восприимчивости $\alpha^{(4)}(T)$ определяется подынтегральным выражением в (2.36). В области низких температур, и в магнитных (2.18), и в квадратичных магнитоэлектрических ($\alpha_{1,2}$) восприимчивостях, принципиальным становится наличие распределения расщепления в кристаллическом поле. Оно приводит к несколько более медленно убывающей температурной зависимости восприимчивости $\alpha^{(4)}(T)$, чем зависимость T^{-3} , которая имеет место при $T > 15$ К (вложенный Рисунок 24d).

В магнитном поле (~ 5 Тл) и при низкой температуре ($T < 5$ К) для описания

поляризации P_c квадратичного разложения локальных магнитных восприимчивостей недостаточно. Поляризация имеет тенденцию к выходу на линейную зависимость за счет вкладов шестого и более высоких порядков по полю (Рисунок 24d). Для корректного описания поляризации в явном виде учтены полевые зависимости восприимчивостей χ_{123} и χ_{23} в (2.35) и, с учетом найденного значения для комбинации $\frac{1}{2}L_3n_y^2 + 2L_4n_y n_z$, определены феноменологические константы $L_3 \approx 123 \pm 1$ мКл/(м²×Тл) и $L_4 \approx -7 \pm 1$ мКл/(м²×Тл).

Из (2.30) следует, что феноменологические константы L_i определяются ориентацией осей анизотропии иона Pr^{3+} и микроскопическими магнитоэлектрическими параметрами. В полях до 5 Тл, в силу большой величины $\bar{\Delta}_{cf}$, микроскопические особенности, связанные с анизотропией иона Pr^{3+} проявляются слабо. Для их обнаружения и выявления связи феноменологических констант с микроскопическими параметрами необходимы измерения поляризации в более сильных магнитных полях или исследование поляризации в лангаситах с другими редкоземельными ионами с меньшей величиной $\bar{\Delta}_{cf}$, например TbLGS.

2.5.2 Поляризация в $(\text{La}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (TbLGS)

Согласно модели магнитной структуры, полученной из моделирования магнитных свойств, в TbLGS изинговские оси направлены вдоль осей второго порядка a , b , $-a-b$, а локальные нарушения симметрии слабо влияют на их ориентацию и распределение расщепления в кристаллическом поле. Это позволяет свести поляризацию (2.30) к простому виду:

$$\mathbf{P} = \frac{x_R N}{3Z^{(0)}(T)} \sum_q \mu_0 (\mathbf{n}_q \mathbf{H}) \hat{g}_{ME}^{(q)} \mathbf{H} \chi_q, \quad (2.37)$$

где тензор микроскопических (локальных) констант магнитоэлектрического взаимодействия, в силу сохранения локальной симметрии C_2 , имеет всего пять компонент:

$$\hat{g}_{ME} = \begin{pmatrix} g_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & g_{YY} & g_{YZ} \\ 0 & g_{ZY} & g_{ZZ} \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

Локальная система координат (2.4), при этом, ориентирована таким образом, что $X \parallel C_{2a}$, $Z \parallel c$ и $Y \perp X, Z$, при этом XYZ образуют правую тройку векторов. Тензоры магнитоэлектрических восприимчивостей в трех неэквивалентных позициях связаны преобразованиями системы координат (2.10): $\hat{g}_{ME}^{(2/3)} = \hat{S}_{2/3}^{-1} \hat{g}_{ME} \hat{S}_{2/3}$.

Для объяснения особенностей поведения индуцированной магнитном полем поляризации в базисной плоскости (в работе представлена только поляризация P_a , характер поведения P_{b^*} аналогичен) с использованием определения поляризации (2.37), были составлены комбинации симметризованных магнитных восприимчивостей (2.32) с квадратичными компонентами магнитного поля:

$$\begin{aligned} \frac{P_a}{\chi_R N \mu_0} = & \frac{\chi}{Z^{(0)}(T)} \left(-\frac{g_{YZ}}{2} H_{b^*} H_c + \frac{(g_{XX} - g_{YY})}{4} (H_a^2 - H_{b^*}^2) \right) + \\ & + \frac{g_{YZ}}{4Z^{(0)}(T)} (\chi_{123} H_{b^*} H_c - \chi_{23} (-H_a H_c)) + \\ & + \frac{(g_{XX} + g_{YY})}{8Z^{(0)}(T)} (\chi_{123} (H_a^2 - H_{b^*}^2) - \chi_{23} (-2H_a H_{b^*})) + \\ & + \frac{g_{XX}}{4Z^{(0)}(T)} \chi_{123} (H_a^2 + H_{b^*}^2). \end{aligned} \quad (2.39)$$

В записанной таким образом поляризации разделяются вклады в поляризацию в слабых (определяются восприимчивостью χ) и сильных (определяются восприимчивостями χ_{23} и χ_{123}) магнитных полях и рассчитать компоненты тензора магнитоэлектрической восприимчивости $\hat{g}_{ME}$.

В слабых магнитных полях $\mu_q \mathbf{H} \ll \Delta_{cf}, k_B T$ восприимчивости $\chi_q \approx \tanh(\Delta_{cf}/k_B T)/\Delta_{cf}$. Тогда в (2.39) ненулевыми являются только слагаемые с χ , а температурная зависимость поляризации P_a определяется температурной зависимостью квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{1,2}$, которые связаны с компонентами тензора магнитоэлектрической

восприимчивости $\hat{g}_{ME}$

$$\alpha_1(T) = -g_{YZ} \frac{\mu_0 x_R N}{2\Delta_{cf}} \tanh \frac{\Delta_{cf}}{k_B T}$$

$$\alpha_2(T) = (g_{XX} - g_{YY}) \frac{\mu_0 x_R N}{4\Delta_{cf}} \tanh \frac{\Delta_{cf}}{k_B T}. \quad (2.40)$$

При $T \rightarrow 0$, $\alpha_{1,2}$ остаются конечными, а с ростом температуры (до 100 K) уменьшаются $\sim T^{-1}$ (Рисунок 25d, где для описания поляризации при температурах выше 100 K дополнительно учтено уменьшение заселённости нижнего квазидублета $Z^{(0)}(T)$, аналогично PGS). Таким образом, поляризация P_a определяется суммарным откликом трех неэквивалентных позиций q , с равными восприимчивостями, а ее величина пропорциональна трем компонентам тензора магнитоэлектрической восприимчивости g_{XX} , g_{YY} , g_{YZ} .

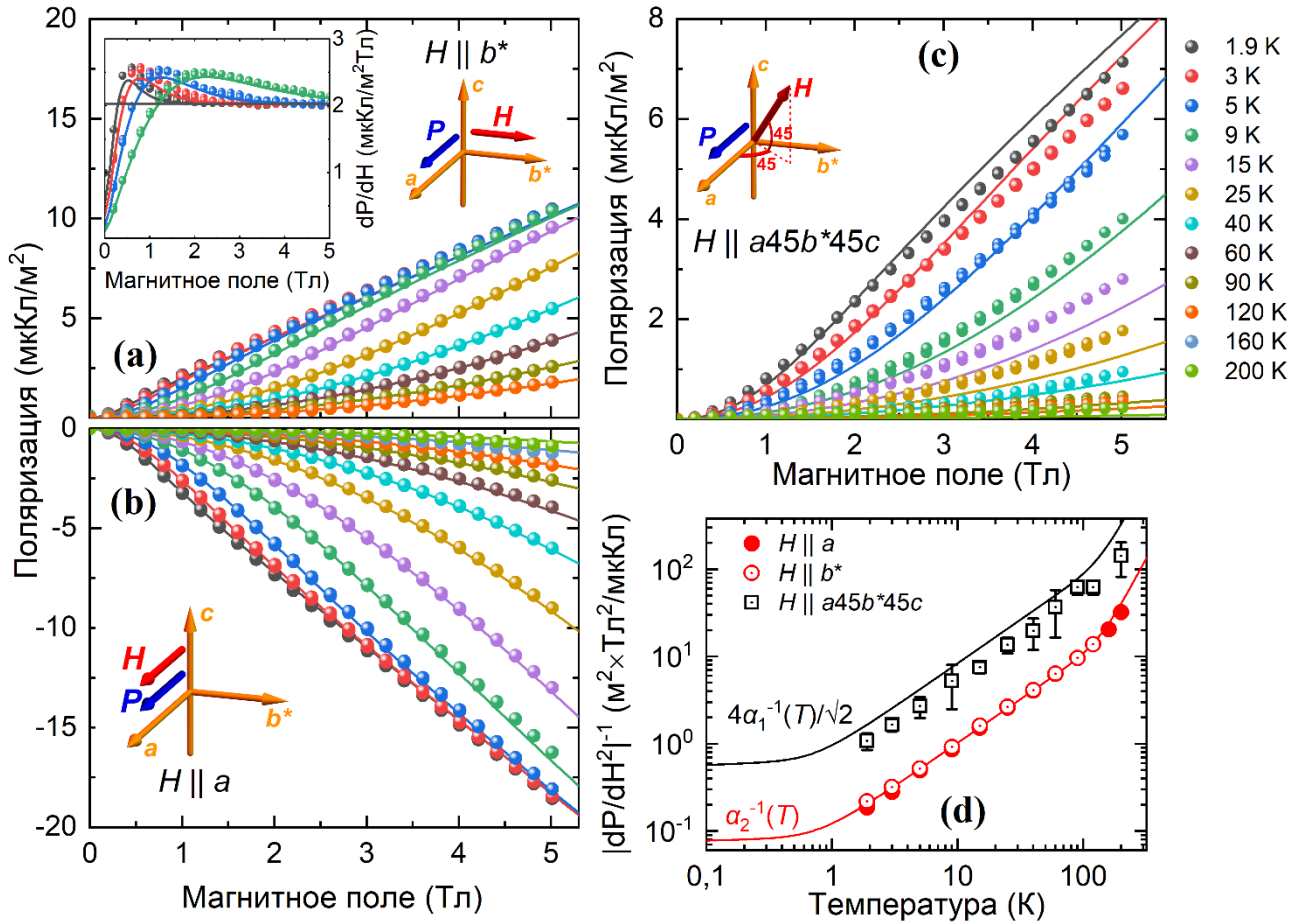


Рисунок 25 - Полевые зависимости электрической поляризации P_a в TbLGS ($x \sim 0,05$), индуцированной магнитным полем (a) $H \parallel a$, (b) $H \parallel b^*$ и (c)

$H \parallel a45^\circ b^*45^\circ c$ (отклоненным от оси c на угол 45° в вертикальной плоскости, пересекающей ab^* под углом 45° к оси a) при различных температурах. На вставке изображена производная поляризации по полю dP/dH при $H \parallel b^*$, демонстрирующая линейный ход поляризации в области сильных магнитных полей (см. теория). (d) Температурные зависимости обратных магнитоэлектрических восприимчивостей $\alpha_{1,2}(T)^{-1}$ при $H \parallel a, b^*, a45^\circ b^*45^\circ c$, полученные из полевых зависимостей P_a . Символы – эксперимент, сплошные линии – теория.

В области насыщения магнитных моментов ($\mu_q H \gg \Delta_{cf}, k_B T$) проявляются дополнительные вклады, связанные с χ_{123}, χ_{23} , а поляризация имеет квазилинейный характер. Магнитные восприимчивости $\chi_q \approx |\mu_q H|^{-1}$ и поляризация (2.39) значительно упрощается:

$$\begin{aligned}
 P_a(H_a) &\approx \frac{x_R N}{6} (g_{XX} - 3g_{YY}) H_a \approx -(3,7 \pm 0,1) H_a [\text{Тл}] \left(\frac{\text{мкКл}}{\text{м}^2} \right) \\
 P_a(H_{b^*}) &\approx -\frac{\sqrt{3} x_R N}{6} (g_{XX} - g_{YY}) H_{b^*} \approx (2,1 \pm 0,1) H_{b^*} [\text{Тл}] \left(\frac{\text{мкКл}}{\text{м}^2} \right) \\
 P_a(H_{a45b^*45c}) &\approx \frac{x_R N}{4} (2g_{XX} - 4g_{YZ} - \sqrt{3}(g_{XX} - g_{YY})) H_{a45b^*45c} \\
 &\approx (1,6 \pm 0,3) H_{a45b^*45c} [\text{Тл}] \left(\frac{\text{мкКл}}{\text{м}^2} \right)
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

Производная поляризации (2.41) по полю является константой, что подтверждается экспериментом (см., например, вставка на Рисунок 25а).

Из согласованного описания полевых зависимостей поляризации при различных ориентациях магнитного поля и температурах определены компоненты тензора магнитоэлектрического взаимодействия: $g_{XX} \approx (0 \pm 10) \times 10^{-32}$ (Кл $\times$ м/Тл), $g_{YY} \approx (4,30 \pm 0,23) \times 10^{-32}$ (Кл $\times$ м/Тл) и $g_{YZ} \approx -(0,68 \pm 0,14) \times 10^{-32}$ (Кл $\times$ м/Тл). В макроскопических единицах: $Ng_{XX} \approx 0 \pm 10$ мкКл/(м² $\times$ Тл), $Ng_{YY} \approx 151 \pm 8$ мкКл/(м² $\times$ Тл) и $Ng_{YZ} \approx -24 \pm 5$ мкКл/(м² $\times$ Тл) ($N=1/V_0 = 1/a^2 c \sin 60^\circ$, где a и c параметры элементарной ячейки). При этом, величина g_{XX} оказывается равной нулю в пределах погрешности, это означает, что локальная поляризация возникает в ортогональной изинговской оси плоскости (Рисунок 19), а поляризация

$P_a(H_a) = -\sqrt{3}P_a(H_{b^*})$ в области насыщения (Рисунок 25). Отметим, что измерение поляризации при $H \parallel a45^\circ b^*45^\circ c$ является сложной экспериментальной задачей, поэтому поляризация имеет бóльшую по сравнению с геометриями $H \parallel a$ и $H \parallel b^*$ ошибку.

Из (2.37), с учетом симметризованных магнитных восприимчивостей (2.32), поляризация вдоль тригональной оси P_c имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{P_c}{x_R N \mu_0} = & \frac{g_{ZZ}}{2Z^{(0)}(T)} (\chi_{23} H_{b^*} H_c - \chi_{123} (-H_a H_c)) \\ & + \frac{g_{ZY}}{4Z^{(0)}(T)} (\chi_{23} (H_a^2 - H_{b^*}^2) - \chi_{123} (-2H_a H_{b^*})). \end{aligned} \quad (2.42)$$

В отличие от поляризации в базисной плоскости, P_c не зависит от суммарной восприимчивости χ и в слабых полях $(\mu_q \mathbf{H}) \ll k_B T$, Δ_{cf} возникает только начиная с четвертого порядка по компонентам магнитного поля.

Используя разложение локальных магнитных восприимчивостей χ_q по магнитному полю $\mathbf{H}$ в симметризованных комбинациях χ_{123} и χ_{23} получено выражение для P_c в области слабых магнитных полей

$$\begin{aligned} P_c(H, T) \approx & -\frac{x_R N g_{ZZ}}{12} \left(\frac{\mu_0}{k_B T} \right)^3 H_a H_c (H_a^2 - 3H_{b^*}^2) \\ & - \frac{x_R N g_{ZY}}{120} \left(\frac{\mu_0}{k_B T} \right)^5 H_a H_{b^*} (H_a^2 - 3H_{b^*}^2) (H_{b^*}^2 - 3H_a^2) + \dots \end{aligned} \quad (2.43)$$

Таким образом, при $(\mu_q \mathbf{H}) \ll k_B T$, Δ поляризация в плоскостях ac и b^*c определяется всего одним микроскопическим параметром g_{ZZ} , пропорциональна $H^4 T^{-3}$ (Рисунок 26а,б) и имеет максимум при $H \parallel a60^\circ c$.

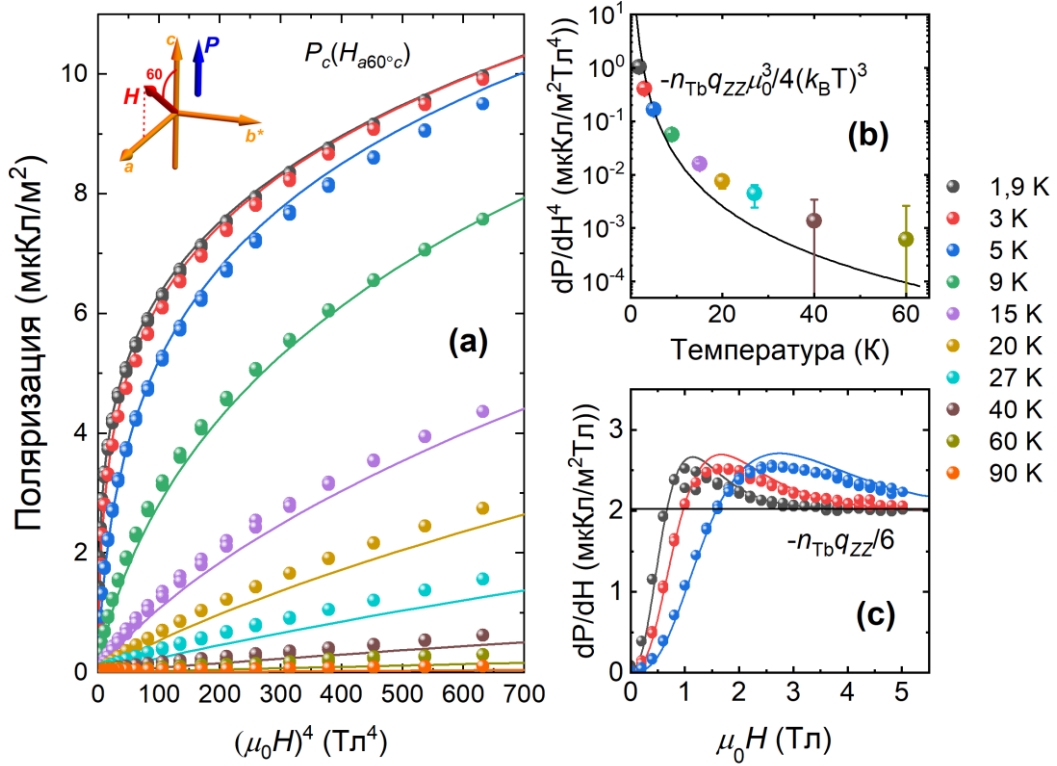


Рисунок 26 - (а) Зависимости электрической поляризации P_c в TbLGS ($x \sim 0,05$) от магнитного поля в четвертой степени, отклоненного на угол 60° от оси c в плоскости ac при различных температурах. (b) температурная зависимость dP/dH^4 и (c) полевая зависимость dP/dH при той же ориентации поля. Символы – эксперимент, сплошные линии – теория.

Поляризация вдоль оси c , как и плоскостная поляризация, обладает квазилинейным характером в сильных магнитных полях. Аналогично подходу, описанному при моделировании поляризации P_a , получен вклад в P_c при $\mu_q H \gg \Delta_{cf}$, $k_B T$ и $H \parallel a60^\circ c$

$$P_c(H_{a60c}) = -\frac{1}{6} \chi_R N q_{ZZ} H_c \approx (2,0 \pm 0,1) H_{a60c} [\text{Тл}] \left(\frac{\text{мкКл}}{\text{м}^2} \right), \quad (2.44)$$

который определяется одной компонентой тензора магнитоэлектрического взаимодействия

$$g_{ZZ} \approx (6,89 \pm 0,28) \times 10^{-32} (\text{Кл} \times \text{м} / \text{Тл}) \quad \text{или}$$

$N g_{ZZ} \approx -242 \pm 10 \text{ мкКл} / (\text{м}^2 \times \text{Тл})$ аналогично ранее определенным константам.

Компонента g_{ZY} определяет поляризацию P_c при ориентации магнитного поля в базисной плоскости (2.43). Разложение восприимчивостей χ_{123} и χ_{23} показывает,

что поляризация P_c в плоскости ab^* возникает начиная с шестого порядка по компонентам магнитного поля, аналогично HoLGS [15]. Однако в силу сильной чувствительности поляризации к отклонению магнитного поля от заданной ориентации и, вероятно, малому значению g_{zy} , экспериментально выделить эту компоненту на фоне остальных не удалось, поэтому ее значение принято пренебрежимо малым.

Расчет поляризации в рамках сформулированной модели с учетом полевых зависимостей восприимчивостей χ , χ_{123} и χ_{23} (Рисунок 25, Рисунок 26) показывает, что набор из трех компонент тензора магнитоэлектрического взаимодействия g_{yy} , g_{yz} и g_{zz} позволяет описать весь набор экспериментальных данных в широком диапазоне магнитных полей и температур.

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 подрешёток (ионный вклад) [34]. Предполагается, что в TbLGS наблюдается аналогичное поведение.

Используя параметры элементарной ячейки редкоземельных лангаситов ($a \approx 8,06 \text{ \AA}$ и $c \approx 5,06 \text{ \AA}$ [78]) определен вектор эффективного локального дипольного момента, индуцируемого магнитным полем в q -ой позиции:

$$\mathbf{d}_q = \mu_0 (\mathbf{n}_q \mathbf{H}) \hat{g}_D^{(q)} \mathbf{H} \chi_q, \quad (2.45)$$

где компоненты тензора локального магнитоэлектрического взаимодействия в расчете на ион Tb^{3+} в единицах Дебая ($D \approx 3,34 \times 10^{-30} \text{ Кл} \times \text{м}$):

$$\hat{g}_{\text{ME}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8,5 \pm 0,4 & -1,3 \pm 0,3 \\ 0 & 0 & -13,8 \pm 0,6 \end{pmatrix} \times 10^{-2} \text{ Д/Тл}. \quad (2.46)$$

Таким образом, локальный дипольного момент возникает в плоскости ортогональной изинговской оси (Рисунок 19), имеет наибольшее значение вдоль тригональной оси c и достигает величины $0,7 \text{ Д}$ в 5 Тл .

При вращении слабого магнитного поля ($\mu_q \mathbf{H} \ll \Delta_{cf}$) компоненты индуцированного дипольного момента $d_Y \sim g_{YY}H_XH_Y + g_{YZ}H_XH_Z$, $d_Z \sim g_{ZZ}H_XH_Z$ (в локальной системе координат) – квадратичны по компонентам поля и плавно меняются при изменении его ориентации. В области насыщения магнитных моментов ($\mu_q \mathbf{H} \gg \Delta_{cf}$) эффективная локальная магнитная восприимчивость $\chi_q \sim |\mu_q \mathbf{H}|^{-1}$, а дипольный момент линеен по полю и зависит от знака проекции последнего на локальную изинговскую ось: $d_Y \sim g_{YY}\text{sign}(H_X)H_Y + g_{YZ}\text{sign}(H_X)H_Z$, $d_Z \sim g_{ZZ}\text{sign}(H_X)H_Z$.

Модель предсказывает возможность скачкообразной переориентации вектора $\mathbf{d}$ при вращении магнитного поля и, как следствие, скачкообразного изменения знака поляризации. Например, при повороте магнитного поля в плоскости ab на угол φ_H от -90° до 90° вклад в поляризацию P_a определяется суперпозицией индуцированных дипольных моментов позиций 2 и 3 (в силу $g_{XX} \approx 0$). При углах -30° и $+30^\circ$ происходит переориентация магнитных моментов в позициях 3 и 2 соответственно (Рисунок 27b) это приводит к изменению направлений локальных дипольных моментов и, в результате, изменению знака поляризации P_a скачком, резкость которого определяется соотношением между $\mu_q \mathbf{H}$ и Δ_{cf} , $k_B T$.

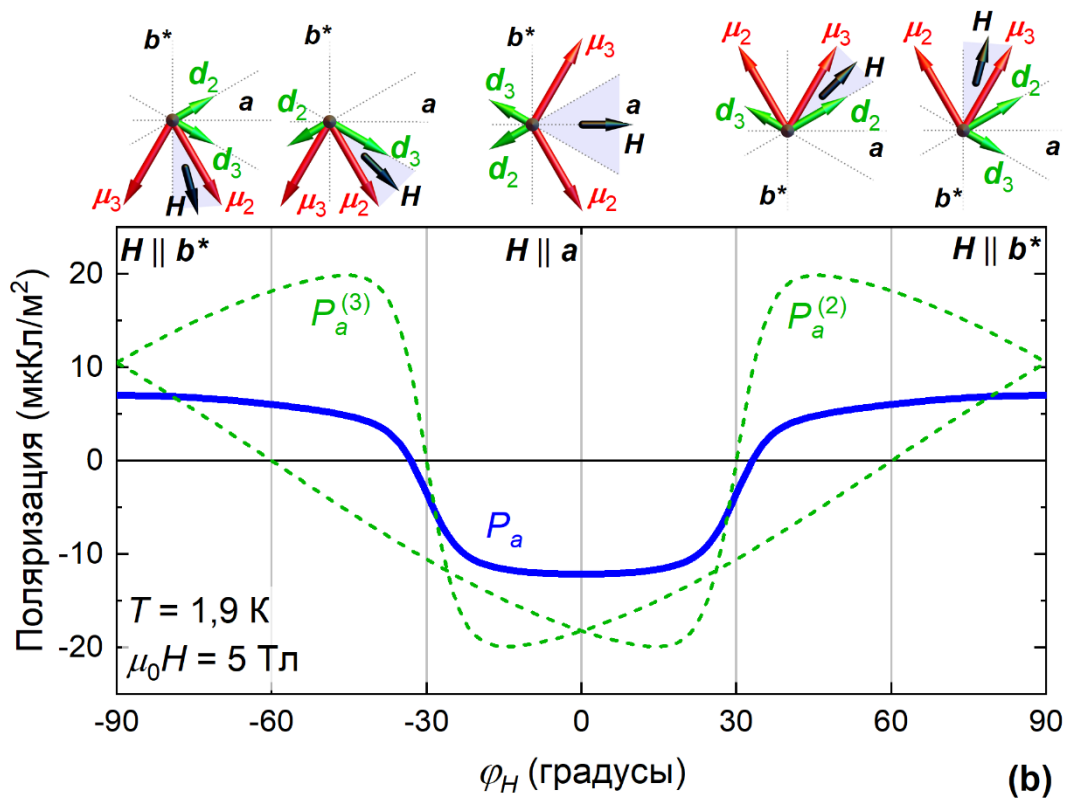
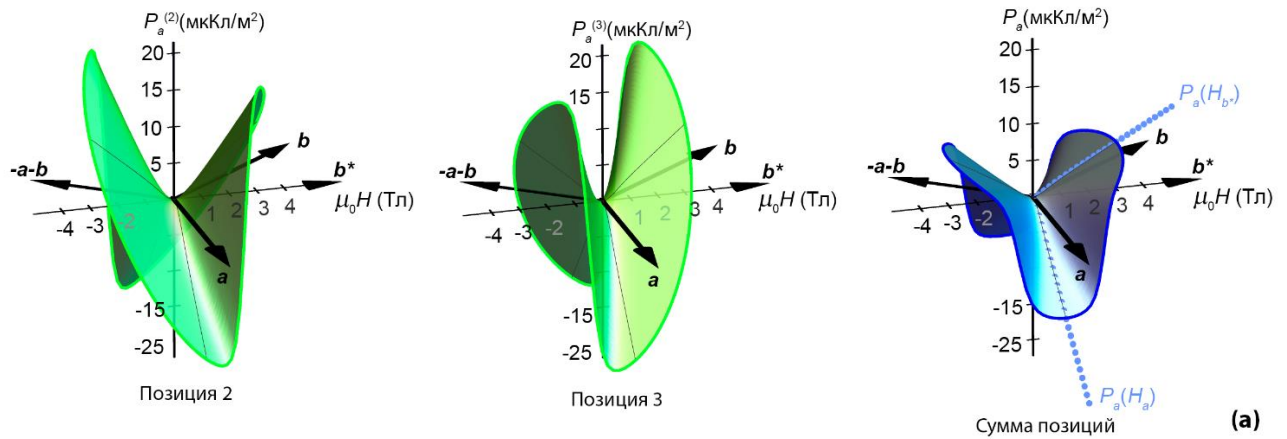


Рисунок 27 - (а) Полевая зависимость поляризаций в локальных позициях 2, 3 ($P_a^{(2),(3)}$) и суммарной по трем позициям $P_a(H, \varphi_H)$ при температуре $T = 1,9$ К от поля, вращающегося в плоскости ab . По радиусу отложена величина магнитного поля, а в плоскости – отклонение от оси a . Точки – экспериментальные данные. (б) Угловая зависимость P_a при $T = 1,9$ К и $\mu_0 H = 5$ Тл (в области насыщения магнитных моментов) от поля в плоскости ab (обозначена синим. Зеленые пунктирные линии – вклад в поляризацию от позиций 2 и 3 (см. огибающие на рисунках «а»)), в силу $g_{xx} \approx 0$ вклад в P_a от позиции 1 отсутствует. Схемы сверху

демонстрируют изменение знака эффективного локального дипольного момента d_q (зеленый) при нахождении магнитного поля H в различных секторах относительно магнитных моментов μ_q (красный). Скачкообразное изменение вклада в P_a от позиций 3 и 2 при углах -30° и 30° , соответственно, связано с изменением направления намагниченности в локальной позиции.

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). Это приводит к наведению локального дипольного момента, в результате возникает локальная поляризация, величина и направление которой определяется окружением редкоземельного иона.

2.5.3 Сравнение магнитоэлектрических свойств редкоземельных лангаситов

В диссертационной работе представлены подробные теоретические исследования магнитоэлектрических свойств PGS и TbLGS. Впервые дано объяснение основных особенностей поведения индуцированной магнитным полем электрической поляризации.

При описании электрической поляризации в соединениях было учтено основное состояние редкоземельного иона в кристаллическом поле с нарушенной локальной симметрией и определенная при исследованиях магнитных свойств модель индуцированной магнитной структуры. Автором показано, что поляризация кристалла определяется суперпозицией локальных поляризаций, связанных операциями симметрии кристалла и зависящими от эффективных локальных магнитных восприимчивостей ионов.

Поскольку в PGS расщепление квазидублета в кристаллическом поле велико, то для описания электрической поляризации в нем достаточно использовать феноменологический подход. Установлено, что поляризация в базисной плоскости ($P_{a,b*}$) определяется суммой эффективных локальных магнитных восприимчивостей, а поляризация вдоль тригональной оси (P_c), возникает из-за неэквивалентности позиций и соответствующих восприимчивостей ионов Pr^{3+} в поле. При этом, температурная зависимость магнитной и магнитоэлектрической восприимчивостей чувствительна к распределению расщепления в кристаллическом поле. Это позволило оценить его среднюю величину и дисперсию, возникающую под действием кристаллического поля с нарушенной локальной симметрией.

В TbLGS расщепление квазидублета в кристаллическом поле мало, это позволяет наблюдать микроскопические особенности поляризации в полях 5 Тл. Для описания индуцированной полем электрической поляризации в TbLGS 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.

Таким образом, в диссертационной работе продемонстрирована принципиальная роль типа редкоземельного иона в магнитоэлектрических свойствах редкоземельных лангаситов, а также влияние локальных нарушений симметрии на индуцированную магнитным полем электрическую поляризацию.

Глава 3. Железосодержащие лангаситы

3.1 Параметры порядка

Кристаллическая структура железосодержащих лангаситов описывается пространственной группой $R321$, магнитные ионы Fe^{3+} , обладают спином $5/2$ и занимают три неэквивалентные $3f$ позиции в базисной плоскости [91, 92]. Каждая из позиций магнитной структуры с волновым вектором $\mathbf{k} = (0, 0, k)$ характеризуется спином $S_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}_m)$, где v - номер позиции в треугольнике, $\mathbf{r}_m$ вектор, характеризующий положение m -ой базисной плоскости вдоль оси c (Рисунок 28).

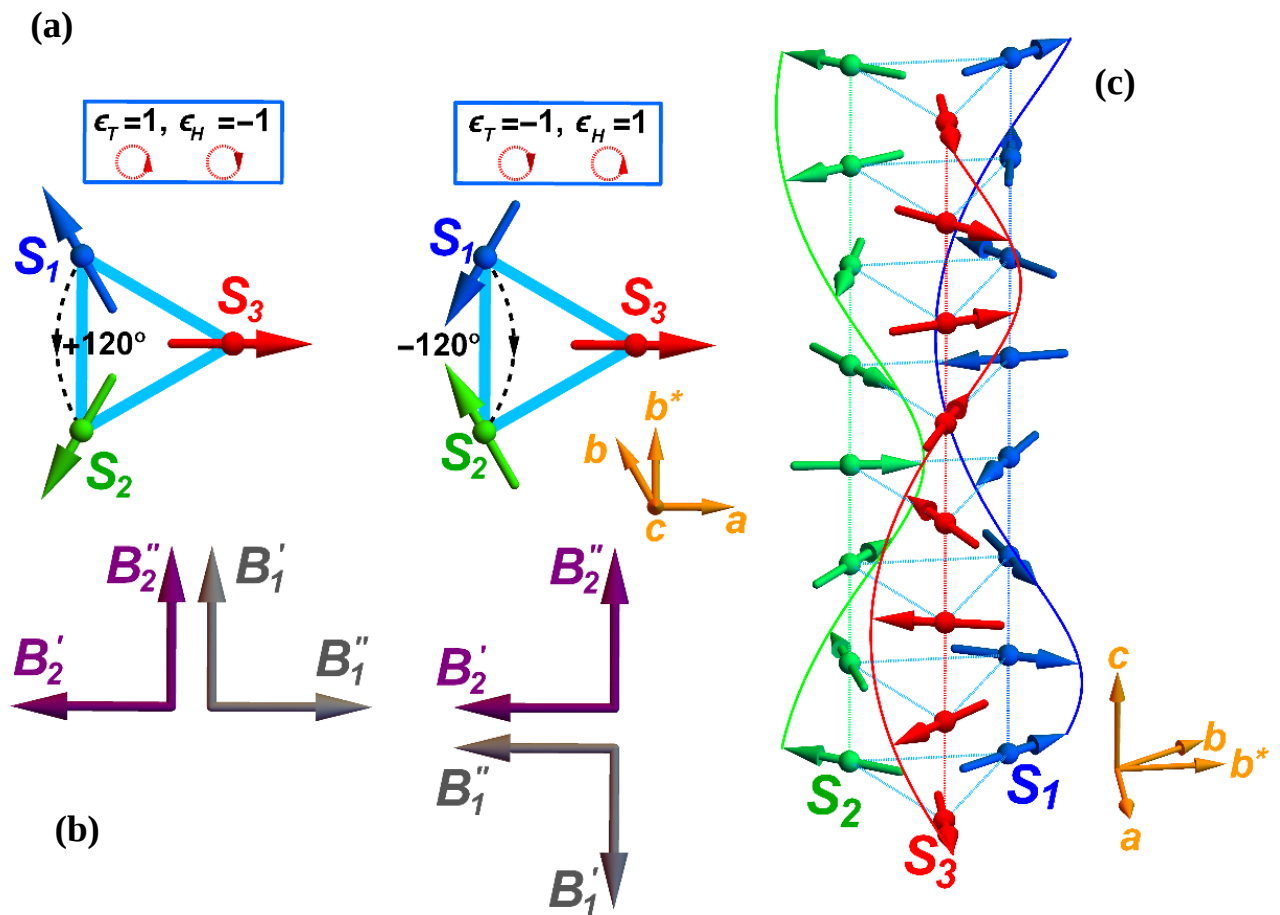


Рисунок 28 – (a) Магнитная структура ионов Fe^{3+} в кристалле железосодержащих лангаситов. Магнитные моменты трех позиций 1, 2 и 3 в плоскости ab расположенных под углом -120° ($\epsilon_T = -1$, справа) или $+120^\circ$ ($\epsilon_T = 1$, слева) и (b) мнимая (B_i'') и действительная (B_i') компоненты векторов антиферромагнетизма B_1 и B_2 . (c) Распределение магнитных моментов вдоль

тригональной оси c в трех неэквивалентных позициях при $\epsilon_T = 1$, $\epsilon_H = -1$ с соответствующими огибающими кривыми, которые формируют плоскую «тройную» магнитную спираль с волновым вектором $\mathbf{k} \approx (0, 0, 1/7\epsilon_H)$.

В железосодержащих лангаситах межплоскостные обменные взаимодействия приводят к формированию геликоидальной магнитной структуры с волновым вектором $\mathbf{k}$ [91, 92]. Спин каждой плоскости $\mathbf{r}_m$ магнитной спирали представляется в виде Фурье разложения с заданным волновым вектором: $\mathbf{S}_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}_m) = \mathbf{S}_{vk} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_m} + \mathbf{S}_{vk}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_m}$ [107, 108]. В общем случае, с учетом трех неэквивалентных позиций v , система характеризуется 18 мнимыми и действительными компонентами векторов $\mathbf{S}_{vk}$, которые являются параметрами порядка.

Для описания магнитных свойств железосодержащих лангаситов удобно перейти к симметризованным параметрам порядка, а именно Фурье компонентам векторов ферро- ($\mathbf{F}$) и антиферромагнетизма ($\mathbf{B}_{1,2}$) для трех неэквивалентных позиций (спиралей):

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{S}_{1k} + \mathbf{S}_{2k} + \mathbf{S}_{3k} \\ \mathbf{B}_1 &= \sqrt{3}(\mathbf{S}_{1k} - \mathbf{S}_{2k}) \\ \mathbf{B}_2 &= \mathbf{S}_{1k} + \mathbf{S}_{2k} - 2\mathbf{S}_{3k}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

в группе волнового вектора $\mathbf{k}$. Учитывая, что в соединении реализуется спиральная магнитная структура, удобно использовать циклическую систему координат. В таком случае, Фурье компонента спина v – ой позиции представляется в виде:

$$\mathbf{S}_{vk} = \mathbf{S}_{vk(+1)} \mathbf{e}^{+1} + \mathbf{S}_{vk(0)} \mathbf{e}^0 + \mathbf{S}_{vk(-1)} \mathbf{e}^{-1}, \quad (3.2a)$$

где $\mathbf{e}^{+1} = -1/\sqrt{2}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y)$, $\mathbf{e}^0 = \mathbf{e}_z$, $\mathbf{e}^{-1} = 1/\sqrt{2}(\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y)$ – контравариантные орты, выраженные через орты ортонормированной системы координат, а $\mathbf{S}_{vk(+1)} = -1/\sqrt{2}(\mathbf{S}_{vk(x)} + i\mathbf{S}_{vk(y)})$, $\mathbf{S}_{vk(0)} = \mathbf{S}_{vk(z)}$, $\mathbf{S}_{vk(-1)} = 1/\sqrt{2}(\mathbf{S}_{vk(x)} - i\mathbf{S}_{vk(y)})$ – ковариантные компоненты спина ($\mathbf{S}_{vk(x,y,z)}$ их стандартные компоненты в ортогональной системе координат [109]). Аналогичным образом, используя (3.1), представляются и симметризованные параметры порядка $\mathbf{F}$, $\mathbf{B}_1$ и $\mathbf{B}_2$ в циклической

системе координат.

Трансформационные свойства параметров порядка F , B_1 и B_2 в группе волнового вектора $\mathbf{k} = (0, 0, \pm k)$, которая включает элементы симметрии $\{3_c\}$ и $\{2_a\}$, получены с помощью Bilbao crystallographic server [110] (Таблица 7).

Ферромагнитные компоненты

$$\begin{aligned} F_{(0)} \mathbf{e}^0 &= \sum_v S_{v\mathbf{k}(z)} \mathbf{e}_z \\ F_{(\pm 1)} \mathbf{e}^{\pm 1} &= \frac{1}{2} \sum_v (S_{v\mathbf{k}(x)} \pm i S_{v\mathbf{k}(y)}) (\mathbf{e}_x \mp i \mathbf{e}_y) \end{aligned} \quad (3.2b)$$

и комбинации векторов антиферромагнетизма

$$\begin{aligned} (B_2 \pm i B_1)_{(0)} \mathbf{e}^0 &= [(S_{1\mathbf{k}(z)} + S_{2\mathbf{k}(z)} - 2S_{3\mathbf{k}(z)}) \pm i\sqrt{3}(S_{1\mathbf{k}(z)} - S_{2\mathbf{k}(z)})] \mathbf{e}_z \\ (B_2 \pm i B_1)_{(\pm 1)} \mathbf{e}^{\pm 1} &= \\ &= \frac{1}{2} [\{(S_{1\mathbf{k}(x)} + S_{2\mathbf{k}(x)} - 2S_{3\mathbf{k}(x)}) \pm i(S_{1\mathbf{k}(y)} + S_{2\mathbf{k}(y)} - 2S_{3\mathbf{k}(y)})\} \pm \\ &\quad \pm i\sqrt{3}\{(S_{1\mathbf{k}(x)} - S_{2\mathbf{k}(x)}) \pm i(S_{1\mathbf{k}(y)} - S_{2\mathbf{k}(y)})\}] (\mathbf{e}_x \mp i \mathbf{e}_y) \end{aligned} \quad (3.2c)$$

в циклическом базисе, преобразуются по трем неприводимым представлениям DT1, DT2 и DT3.

Таблица 7 - Трансформационные свойства симметризованных комбинаций $\mathbf{F} = \mathbf{S}_{1k} + \mathbf{S}_{2k} + \mathbf{S}_{3k}$, $\mathbf{B}_1 = \sqrt{3}(\mathbf{S}_{1k} - \mathbf{S}_{2k})$, $\mathbf{B}_2 = \mathbf{S}_{1k} + \mathbf{S}_{2k} - 2\mathbf{S}_{3k}$ спиновых компонент $3f$ позиций группы волнового вектора $\mathbf{k} = (0, 0, \pm k)$ пространственной группы P321. Комплексные компоненты $\mathbf{F}$, $\mathbf{B}_{1,2}$ даны в циклическом базисе, где $\mathbf{e}^{+1}$, $\mathbf{e}^0$ и $\mathbf{e}^{-1}$ – его контравариантные орты. Последний столбец представляет параметры порядка в упрощенном (сокращенном) описании, где φ – угол между $\mathbf{B}_2'$ и осью a , ω - угол отклонения $\mathbf{B}_2'$ от базисной плоскости, а ϵ_T и ϵ_H характеризуют направление вращения спинов в треугольнике и спирали соответственно ($a = \exp[2\pi i/3]$ и $a^* = \exp[-2\pi i/3]$).

Матрицы неприводимых представлений группы				Компоненты $\mathbf{F}$ в циклическом базисе	Компоненты $\mathbf{B}_2 \pm i\mathbf{B}_1$ в циклическом базисе		Параметризованные комбинации $\mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1$ в циклическом базисе для состояния с определенной киральностью ($\epsilon_H = -\epsilon_T = -1$), для которой $\mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1 = 0$
Пр.	E	3^+	2_a	$\mathbf{F}$	$\mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1$	$\mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1$	
DT1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mathbf{F} \\ -\mathbf{F}^* \end{pmatrix}_{(0)}$	$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1 \\ (\mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1)^* \end{pmatrix}_{(-1)}$	$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1 \\ (\mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1)^* \end{pmatrix}_{(+1)}$	$-3S(1 + \sin \omega) \begin{pmatrix} e^{i\varphi} \\ e^{-i\varphi} \end{pmatrix}_{(+1)}$
DT2	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & a^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mathbf{F} \\ \mathbf{F}^* \end{pmatrix}_{(+1)}$	$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1 \\ -(\mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1)^* \end{pmatrix}_{(0)}$	$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1 \\ (\mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1)^* \end{pmatrix}_{(-1)}$	$-3S(1 - \sin \omega) \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} \end{pmatrix}_{(-1)}$
DT3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a^* & 0 \\ 0 & a \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mathbf{F} \\ \mathbf{F}^* \end{pmatrix}_{(-1)}$	$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1 \\ (\mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1)^* \end{pmatrix}_{(+1)}$	$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1 \\ -(\mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1)^* \end{pmatrix}_{(0)}$	$3S\sqrt{2} \cos \omega \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}_{(0)}$

Рассмотрим основные типы магнитных структур, возникающих в обменном приближении. Исходя из Таблица 7, можно найти инвариантные квадратичные комбинации параметров порядка $\mathbf{F}$ и $\mathbf{B}_{1,2}$ и построить термодинамический потенциал в обменном приближении:

$$\begin{aligned} \Phi_0 = & \alpha_M |\mathbf{F}|^2 + \beta_+ (|(\mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1)_{(+1)}|^2 + |(\mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1)_{(-1)}|^2 - \\ & - |(\mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1)_{(0)}|^2) + \beta_- (|(\mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1)_{(+1)}|^2 + |(\mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1)_{(-1)}|^2 - \\ & - |(\mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1)_{(0)}|^2) + \dots = \\ = & \alpha_M |\mathbf{F}|^2 + (\beta_+ + \beta_-)(|\mathbf{B}_1|^2 + |\mathbf{B}_2|^2) + i(\beta_+ - \beta_-)(\mathbf{B}_1 \mathbf{B}_2^* - \mathbf{B}_1^* \mathbf{B}_2) + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

в котором α_M , $\beta_{\pm}$ — феноменологические константы. В обменном приближении параметры порядка $\mathbf{F}$ и $\mathbf{B}_{1,2}$ не связаны друг с другом и соответствуют двум разным типам обменных спиновых структур в группе волнового вектора $\mathbf{k}$. Одна из них с $\mathbf{F} \neq \mathbf{0}$ и $\mathbf{B}_{1,2} = \mathbf{0}$ соответствует одинаковым геликоидальным структурам в трех неэквивалентных позициях спинов Fe^{3+} с параллельной ориентацией спинов в плоскости спирали («ферромагнитное» состояние). Другая структура с $\mathbf{B}_{1,2} \neq \mathbf{0}$ и $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ соответствует геликоидальным конфигурациям со 120 градусным сдвигом фаз в трех неэквивалентных позициях, представляющих треугольную структуру в каждой плоскости. Симметрия системы допускает сосуществование антиферромагнитных и ферромагнитных компонент, которые определяются более слабыми обменно-релятивистскими взаимодействиями и которые для простоты опущены.

Для конкретизации магнитной структуры и параметров термодинамического потенциала (3.3) рассмотрен обменный гамильтониан $\hat{H}_{exch} = -\frac{1}{2} \sum_{\nu\mu} \hat{J}_{\nu\mu} S_{\nu} S_{\mu}$ с учетом имеющихся представлений об иерархии обменных взаимодействий [91, 92] внутри плоскости ($\mathcal{J}_{1,2}$) и между плоскостями ($\mathcal{J}_{3,4,5}$) (Рисунок 28). Переходя к Фурье компонентам спинов и выражая последние через введенные параметры порядка, обменная часть термодинамического потенциала при $T = 0$ (в расчете на один магнитный ион) представляется в виде:

$$\begin{aligned}
\Phi_{exch} = & \frac{4}{9} \left((J_1 + 2J_2) + (J_3 + J_4 + J_5) \cos k_z \right) |\mathbf{F}|^2 - \\
& - \frac{1}{9} \left((J_1 + 2J_2) + (J_3 + J_5 - 2J_4) \cos k_z \right) (|\mathbf{B}_1|^2 + |\mathbf{B}_2|^2) - \\
& - i \frac{\sqrt{3}}{9} (J_3 - J_5) \sin k_z (\mathbf{B}_1 \mathbf{B}_2^* - \mathbf{B}_1^* \mathbf{B}_2).
\end{aligned} \tag{3.4}$$

В этом выражении обменная энергия зависит от параметров порядка $\mathbf{F}$ и $\mathbf{B}_{1,2}$ аналогично (3.3), а также от волнового вектора $\mathbf{k} = (0, 0, k_z)$, значение которого должно минимизировать Φ_{exch} . В результате, равновесная конфигурация спирали определяется углом поворота k_z вдоль оси c :

$$\text{tg } k_z = - \frac{\sqrt{3}i(J_5 - J_3)(\mathbf{B}_1 \mathbf{B}_2^* - \mathbf{B}_1^* \mathbf{B}_2)}{(J_3 + J_5 - 2J_4)(|\mathbf{B}_1|^2 + |\mathbf{B}_2|^2) - 4(J_3 + J_4 + J_5)|\mathbf{F}|^2} \approx - \frac{\sqrt{3}(J_5 - J_3)}{(J_3 + J_5 - 2J_4)} \epsilon_T, \tag{3.5}$$

где ϵ_T – треугольная киральность (см. далее). Таким образом, волновой вектор связан с обменными взаимодействиями $J_1, \dots, J_5$ и параметрами порядка. Конкретная реализация волнового вектора зависит от устойчивости той или иной структуры. Например, в случае $\mathbf{F} \neq \mathbf{0}$ и $\mathbf{B}_{1,2} = \mathbf{0}$ минимуму энергии соответствует структура с волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Случай с $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ и $\mathbf{B}_{1,2} \neq \mathbf{0}$, который реализуется в железосодержащих лангаситах, рассматривается далее.

При низких температурах магнитные моменты можно считать насыщенными до значения S . Тогда их величина:

$$\begin{aligned}
S^2 = |\mathbf{S}_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}_m)|^2 = & (\mathbf{S}'_{vk}{}^2 + \mathbf{S}''_{vk}{}^2) + 2(\mathbf{S}'_{vk}{}^2 - \mathbf{S}''_{vk}{}^2) \cos(2\mathbf{k}\mathbf{r}_m) + \\
& + 2\mathbf{S}'_{vk}\mathbf{S}''_{vk} \sin(2\mathbf{k}\mathbf{r}_m)
\end{aligned} \tag{3.6}$$

должна сохраняться, что накладывает ограничения на действительную и мнимую части спинов: $\mathbf{S}'_{vk}{}'^2 = \mathbf{S}''_{vk}{}''^2 = S^2/2$ и $\mathbf{S}'_{vk}\mathbf{S}''_{vk} = 0$, то есть ортогональность и равенство модулей действительной и мнимой частей.

В железосодержащих лангаситах все взаимодействия являются антиферромагнитными ($J_i < 0$) и поскольку $|J_1 + 2J_2| > |(J_3 + J_4 + J_5)\cos k_z|$ [93][95], то, согласно (3.4), «ферромагнитное» состояние с $\mathbf{F} \neq \mathbf{0}$ оказывается энергетически не выгодным, и реализуется треугольная спиральная структура с $\mathbf{B}_{1,2} \neq \mathbf{0}$ и $\mathbf{F} = \mathbf{0}$. При низких температурах, с учетом ограничений на мнимую и действительную

часть спинов, накладываемых насыщением, а также условием $F = 0$, легко получить ортогональность мнимой и действительной части векторов $B_{1,2}$: $B_1'B_1'' = B_2'B_2'' = 0$ и их взаимную ортогональность $B_1'B_2' = B_1''B_2'' = 0$ (Рисунок 28). Тогда связь между B_1 и B_2 принимает вид $B_1 = -\epsilon_T i B_2$ (или $B_1' = \epsilon_T B_2''$, $B_1'' = -\epsilon_T B_2'$), которая определяет ориентацию вектора B_1 относительно B_2 . Учет сохранения спина в узле позволяет связать амплитуды мнимой и действительной частей векторов $B_{1,2}$ с величиной спина: $B_1'^2 = B_1''^2 = B_2'^2 = B_2''^2 = (3S)^2/2$.

Формула (3.5) сводится к простому виду, представленному в правой части равенства и ранее приведены в работах [95, 96]. Эта формула позволяет дать определение треугольной киральности $\epsilon_T = i(B_1 B_2^* - B_1^* B_2) / (|B_1|^2 + |B_2|^2)$, отражающей взаимную ориентацию векторов B_1 и B_2 (Рисунок 28), и связать ϵ_T с киральностью магнитной спирали $\epsilon_H = \epsilon_T \text{sign}(|J_5| - |J_3|)$. Для кристалла, находящегося в одной энантиоморфной модификации, при которой $|J_5| > |J_3|$, треугольной киральности $\epsilon_T = +1$ соответствуют спиральная киральность $\epsilon_H = +1$ и волной вектор $k = (0, 0, k)$, а для $\epsilon_T = -1$ соответствует $\epsilon_H = -1$ и $k = (0, 0, -k)$. Величина волнового вектора, с учетом известных значений обменных интегралов составляет $k \approx 1/7$ [95]. В результате, в обменном приближении магнитная структура характеризуется двумя ортогональными комплексными векторами B_1 и B_2 , формирующими магнитные спирали с волновым вектором $k = (0, 0, \pm k)$, плоскости которых, для трех неэквивалентных позиций, параллельны друг другу, но в общем случае произвольно ориентированы относительно осей кристалла.

В рамках такого сокращенного представления ориентация трех жестко связанных магнитных спиралей задается всего двумя сферическими углами. Тогда, заданием ориентации одного из четырех векторов ($B_{1,2}'$, $B_{1,2}''$), например, $B_2' = 3S/\sqrt{2}(\cos\varphi\sin\omega; \sin\varphi\sin\omega; \cos\omega)$, где φ и ω – полярный и азимутальный углы, однозначно определяются ориентации всех других векторов. Для векторов B_2' и B_2'' выполняется условие ортогональности $B_2'B_2'' = 0$, выбирая фазу произвольно ориентированной магнитной спирали таким образом, что мнимая компонента располагается в базисной плоскости, имеем $B_2'' = 3S/\sqrt{2}(\sin\varphi; -\cos\varphi; 0)$. Ориентация вектора B_1 относительно B_2 определяется соотношением $B_1 = -\epsilon_T i B_2$.

Такую структуру удобно задать нормалью к плоскости векторов $\mathbf{B}_{1,2}$: $\mathbf{n}(\varphi', \omega') = \mathbf{B}_1' \times \mathbf{B}_2' / |\mathbf{B}_1' \times \mathbf{B}_2'| = (\cos\varphi' \sin\omega'; \sin\varphi' \sin\omega'; \cos\omega')$, где введены обозначения $\omega' = \pi/2 - \omega$ и $\varphi' = \pi + \varphi$, таким образом, угол φ' это отклонение проекции нормали на базисную плоскость от оси a , ω' – отклонение от оси c (Рисунок 29). Параметризованные в рамках сокращенного представления комбинации спиновых компонент в случае $\epsilon_T = +1$, $\epsilon_H = +1$ приведены в Таблица 7.

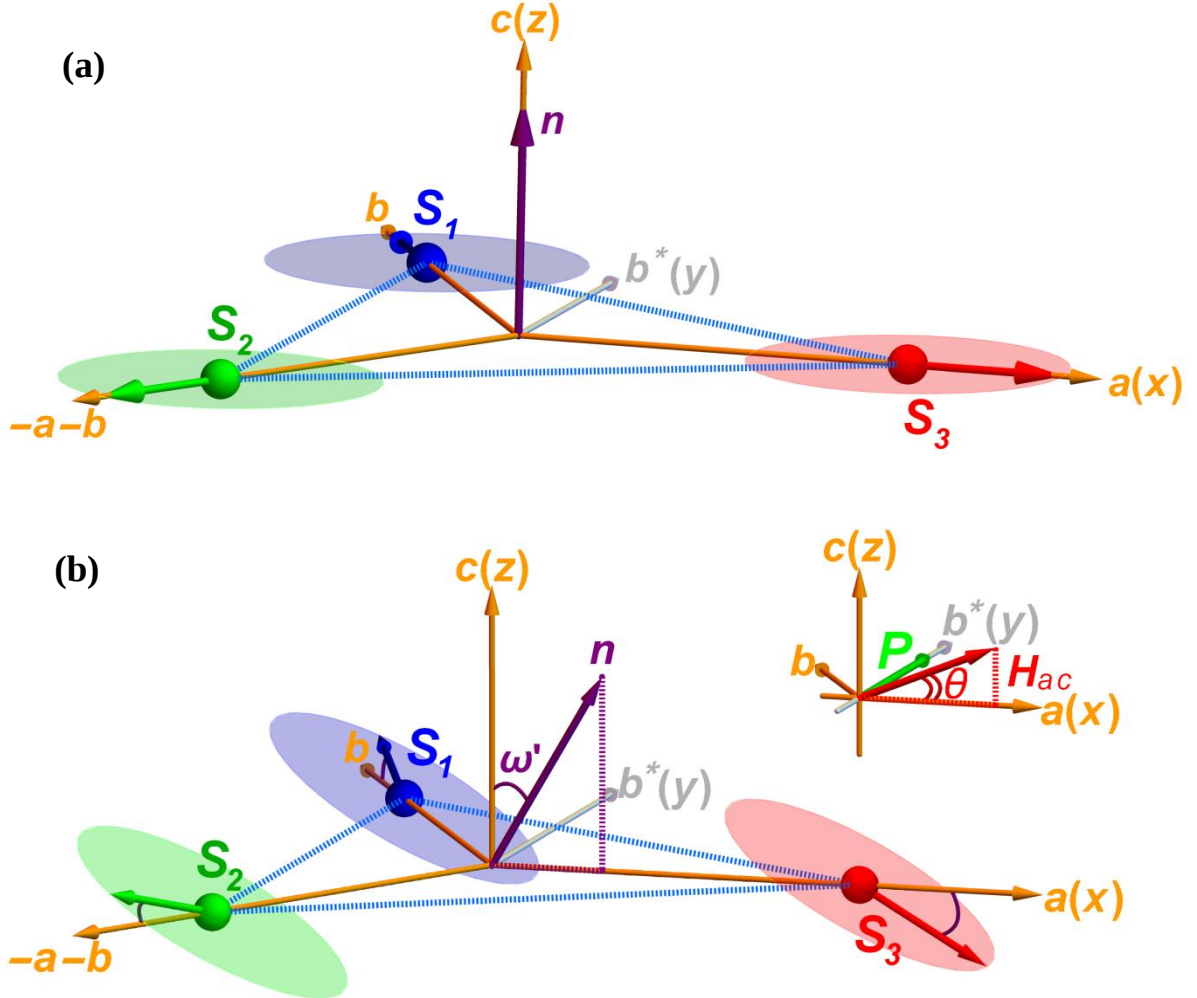


Рисунок 29 - (a) Основное состояние тройной магнитной спирали железосодержащих лангаситов: магнитные моменты $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$ и $\mathbf{S}_3$ расположены под углами 120° в плоскости ab , эллипсами обозначены плоскости вращения магнитных моментов вдоль оси c , нормаль магнитной спирали со направлена с волновым вектором $\mathbf{n} \parallel \mathbf{k}$. (b) Переориентация нормали тройной магнитной спирали $\mathbf{n}(\omega', \varphi')$ под действием магнитного поля $\mathbf{H}$, направленного в плоскости ac

($\varphi_H = \pi/2$), под углом θ_H к плоскости ab (см. вложенный рисунок). ω' – отклонение нормали от волнового вектора $\mathbf{k}$ (оси c).

Во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$, которое влияет на ориентацию магнитной спирали и вызывает ее скос, т.е. индуцирует однородную намагниченность $\mathbf{M}$, магнитная спираль в сокращенном представлении характеризуется двумя параметрами порядка: ориентацией вектора $\mathbf{B}_2'$ (или ориентацией нормали $\mathbf{n}$) и вектором намагниченности $\mathbf{M}$. В предлагаемой модели, в силу относительно слабой одноионной анизотропии, мы пренебрегаем неэквивалентностью локальных позиций ионов железа и, как следствие, неравенством намагниченности в трех позициях.

3.2 Термодинамический потенциал и магнитные свойства

Для описания магнитных свойств железосодержащих лангаситов во внешнем магнитном поле рассмотрим неравновесный термодинамический потенциал, зависящий от вектора однородной намагниченности $\mathbf{M}$, соответствующей волновому вектору $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, и параметров порядка $\mathbf{F}$ и $\mathbf{B}_{1,2}$, относящихся к группе волнового вектора $\mathbf{k} = (0, 0, \pm k)$ с учетом их биквадратичной связи:

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{M}, \mathbf{F}, \mathbf{B}_{1,2}) &= \Phi_0(\mathbf{F}, \mathbf{B}_{1,2}) + \frac{A}{2} \mathbf{M}^2 + \frac{3D}{2} \sum_v |\mathbf{M} \mathbf{S}_{vk}|^2 - \mathbf{M} \mathbf{H} + \dots = \\ &= \Phi_0(\mathbf{F}, \mathbf{B}_{1,2}) + \frac{A}{2} \mathbf{M}^2 + \frac{D}{2} \left(|\mathbf{M} \mathbf{F}|^2 + \frac{1}{2} |\mathbf{M} \mathbf{B}_1|^2 + \frac{1}{2} |\mathbf{M} \mathbf{B}_2|^2 \right) - \mathbf{M} \mathbf{H} + \\ &\quad + \dots\end{aligned}\quad (3.7)$$

где $\Phi_0(\mathbf{F}, \mathbf{B}_{1,2})$ – обменный термодинамический потенциал (3.3), A – константа изотропного обменного взаимодействия, D – учитывает биквадратичную связь и приводит к зависимости ориентации магнитной спирали от $\mathbf{M}$ и, следовательно, магнитного поля.

Минимизация термодинамического потенциала по намагниченности $\mathbf{M}$ позволяет установить линейную связь $\mathbf{M}$ с $\mathbf{H}$, а также, в общем случае, нелинейную связь с $\mathbf{F}$, $\mathbf{B}_{1,2}$. При низких температурах спины можно считать насыщенными, тогда $\mathbf{B}_1'^2 = \mathbf{B}_1''^2 = \mathbf{B}_2'^2 = \mathbf{B}_2''^2 = (3S)^2/2$, и с учетом того, что реализуется треугольная структура ($\mathbf{B}_{1,2} \neq \mathbf{0}$ и $\mathbf{F} = \mathbf{0}$), а для векторов $\mathbf{B}_{1,2}$ выполняется условие ортогональности $\mathbf{B}_1 = -\epsilon_T i \mathbf{B}_2$, намагниченность $\mathbf{M}$ принимает вид:

$$\begin{aligned}\mathbf{M} &= \frac{1}{A} \left\{ \mathbf{H} - \frac{D}{(A + D|\mathbf{B}_2|^2)} [\mathbf{B}_2(\mathbf{H} \mathbf{B}_2^*) + \mathbf{B}_2^*(\mathbf{H} \mathbf{B}_2)] \right\} = \\ &= \frac{1}{A} \left\{ \mathbf{H} - \frac{2D}{(A + D|\mathbf{B}_2|^2)} [\mathbf{B}_2'(\mathbf{H} \mathbf{B}_2') + \mathbf{B}_2''(\mathbf{H} \mathbf{B}_2'')] \right\},\end{aligned}\quad (3.8)$$

последняя часть равенства записана в форме комбинаций действительных векторов $\mathbf{B}_2'$ и $\mathbf{B}_2''$, в которой сумма $\mathbf{B}_2'(\mathbf{H} \mathbf{B}_2') + \mathbf{B}_2''(\mathbf{H} \mathbf{B}_2'')$ – характеризует плоскость магнитной спирали. Таким образом, возникает анизотропия намагниченности в

зависимости от ориентации магнитного поля относительно плоскости магнитной спирали (ортогональных векторов $\mathbf{B}_2'$ и $\mathbf{B}_2''$). В случае, когда поле перпендикулярно плоскости магнитной спирали ($\mathbf{H} \perp \mathbf{B}_2' \perp \mathbf{B}_2''$) намагниченность определяется восприимчивостью $\chi_{\perp} = 1/A$ и связана с вектором магнитного поля как $\mathbf{M} = \chi_{\perp} \mathbf{H}$, а при ориентации поля вдоль плоскости магнитной спирали, намагниченность определяется восприимчивостью $\chi_{\parallel} = 1/(A + |\mathbf{B}_2|^2 D)$ и также пропорциональна вектору магнитного поля. В обоих случаях, намагниченность возникает в результате скоса спиральной структуры.

С учетом выражения (3.8), термодинамический потенциал (3.7) зависит только от $\mathbf{b}_2 = \mathbf{B}_2/(3S)$ и сводится к:

$$\Phi(\mathbf{b}_2) = \Phi_0(\mathbf{b}_2) - 1/2 \chi_{\perp} H^2 + 1/2 (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) |\mathbf{H} \mathbf{b}_2|^2 + 1/2 K |\mathbf{c} \mathbf{b}_2|^2 + \dots, \quad (3.9)$$

где дополнительно введена энергия анизотропии, стабилизирующая спираль в базисной плоскости (K), вектор $\mathbf{c} = (0, 0, 1)$. Как уже отмечалось ранее, действительная и мнимая части вектора $\mathbf{b}_2$ ортогональны и определяются углами ω и φ : $\mathbf{b}_2' = 1/\sqrt{2}(\cos\varphi \sin\omega; \sin\varphi \sin\omega; \cos\omega)$ и $\mathbf{b}_2'' = 1/\sqrt{2}(\sin\varphi; -\cos\varphi; 0)$, которые, с учетом взаимосвязи векторов $\mathbf{B}_{1,2}$, задают ориентацию плоскости спиральной структуры с нормалью $\mathbf{n} = \mathbf{b}_1' \times \mathbf{b}_2' / |\mathbf{b}_1' \times \mathbf{b}_2'|$.

Минимизируя термодинамического потенциала (3.9) по углам φ и ω , получаем для них следующую зависимость от магнитного поля:

$$\operatorname{tg} 2\omega = \frac{H^2 \sin 2\theta_H}{H_{sf}^2 - H^2 \cos 2\theta_H}, \quad \varphi = \varphi_H. \quad (3.10)$$

Здесь магнитное поле задается углами отклонения от базисной плоскости (θ_H) и ориентацией проекции H на эту плоскость относительно оси a (угол φ_H). Отметим, что угол отклонения магнитной спирали ω зависит только от угла отклонения поля от базисной плоскости θ_H и не зависит от ориентации его проекции φ_H на базисную плоскость.

При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ($\theta_H = \pi/2$) плоскость спирали остается в базисной плоскости (т.е. $\omega = \pi/2$) при любом значении внешнего магнитного поля H , и возникновение намагниченности в системе происходит за счет скоса магнитных моментов вдоль

направления магнитного поля. При ориентации поля в базисной плоскости ($\theta_H = 0$) 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 ($\theta_H \neq 0$) магнитный переход размывается и становится менее выраженным, плоскость спирали, при этом, непрерывно переориентируется (Рисунок 29), что приводит к понижению симметрии и индуцированию электрической поляризации (см. параграф 3.3)

Описанный спин-переориентационный переход наблюдался в работе [98] при исследовании рассеяния нейтронов. Прямыми измерениями намагниченности спин-флоп переход зафиксирован не был в силу малости скачка намагниченности и величины $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$. Мы оценили величину поля спин-флоп перехода $H_{sf} \sim 8$ Тл из сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей индуцированной поляризации в $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Экспериментальные данные показывают, что температурная зависимость DC восприимчивости ($\chi = \sigma/H$) в поле 0,1 Тл для кристалла $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ проявляет аномалию при температуре $T_N \approx 27$ К (Рисунок 30). Выше 27 К анизотропии магнитной восприимчивости не наблюдается, а поведение восприимчивости характеризуется законом Кюри-Вейса. При температурах ниже точки Нееля наблюдается анизотропия восприимчивости в полях, направленных в базисной плоскости и вдоль оси c .

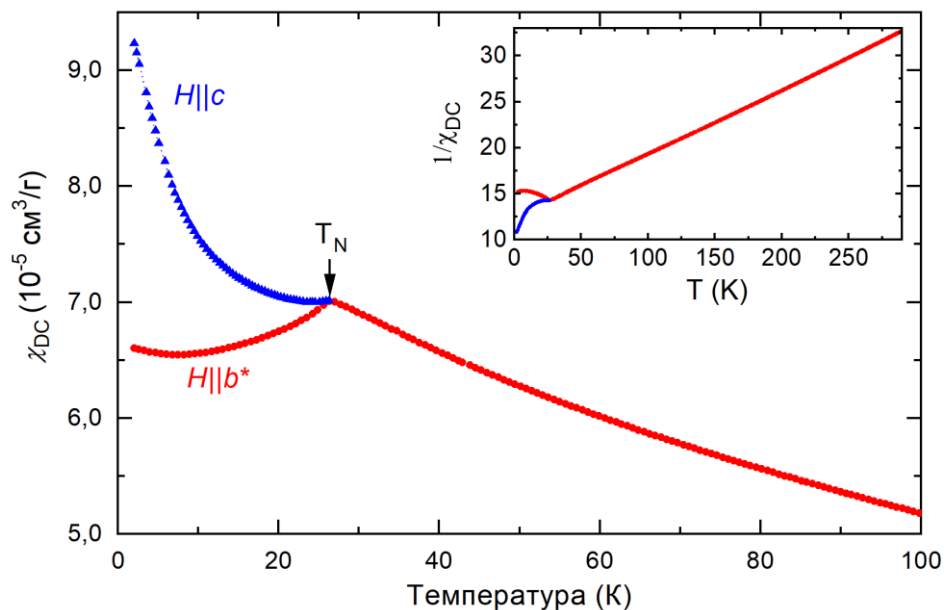


Рисунок 30 - Температурная зависимость DC восприимчивости $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ вдоль кристаллографических направлений b^* (красные символы) и c (синие символы) в поле $\mu_0 H = 0,1$ Тл. Восприимчивость вдоль оси a совпадает с восприимчивостью вдоль оси b^* .

С увеличением магнитного поля анизотропия магнитной восприимчивости между осью c и базисной плоскостью ab уменьшается, что иллюстрируется зависимостью намагниченности от поля, измеренной при температуре $T < T_N$ (Рисунок 31): $\sigma(H)$ является линейно возрастающей функцией для направлений в базисной плоскости, однако, существует небольшое отклонение от линейной зависимости для при $H \parallel c$ в полях $\mu_0 H < 2$ Тл.

Сравнение намагниченности (3.8), с учетом переориентации магнитной спирали в магнитном поле, и экспериментальных результатов в $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (Рисунок 31), позволило определить величины восприимчивостей в плоскости магнитной спирали и перпендикулярно ей: $\chi_{\parallel} \approx 6.6 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Г}$ и $\chi_{\perp} \approx 6.9 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Г}$. Отметим, что в эксперименте намагниченность вдоль оси c имеет слабовыраженный нелинейный характер при малых полях, проявляющийся в несколько большем значении начальной восприимчивости, который с ростом поля исчезает.

Аналогичные зависимости получены в соединениях $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$,

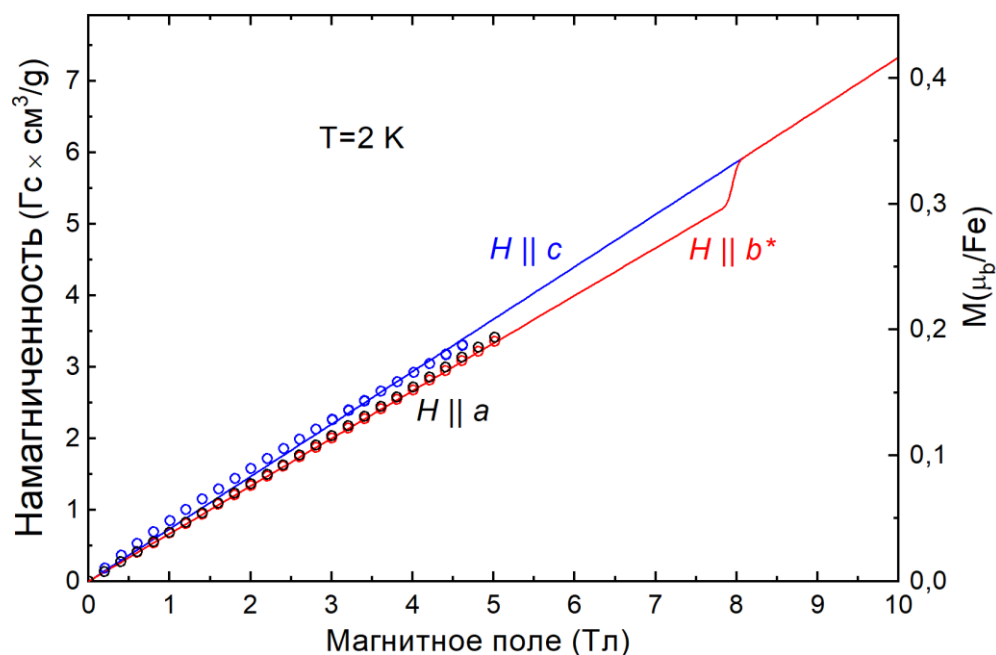
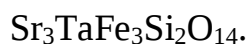


Рисунок 31 - Полевые зависимости намагниченности $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при температуре 2 К. Синим, показана ориентация магнитного поля $H \parallel c$, красным $H \parallel b^*$ и черным $H \parallel a$. Из экспериментальных результатов видно, что намагниченность в поле, направленном вдоль оси b^* и вдоль оси a , отличается слабо. В поле $H_{sf} \sim 8 \text{ Тл}$ возникает спин-флоп переход, обусловленный переориентацией магнитной спирали перпендикулярно направлению магнитного поля. Символы - экспериментальные результаты, пунктирными линиями – модель треугольной спиральной магнитной структуры.

3.3 Магнитоэлектрические свойства

Пространственная группа железосодержащих лангаситов допускает существование магнитоэлектрического эффекта, который наблюдался в ряде работ [16, 100, 103]. В диссертационной работе с использованием симметричного анализа установлена и детально проанализирована связь электрической поляризации с введенными в рамках сокращенного описания параметрами порядка.

Для анализа электрической поляризации P_α построена магнитоэлектрическая часть термодинамического потенциала в виде квадратичного по спинам $S_{v\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}_m)$ ($\alpha = x, y, z$) и линейного по поляризации разложения, по аналогии с работами [32, 111], которую, после Фурье преобразования, можно представить в виде:

$$\Phi_{ME} = \sum_{\alpha\beta\gamma} c'_{\alpha\beta\gamma} S_{v\alpha k} S_{v\beta k}^* P_\gamma + \text{с.с.} \quad (3.11)$$

при этом переходя к введенным ранее симметризованным параметрам порядка $\mathbf{M}$, $\mathbf{F}$, $\mathbf{B}_{1,2}$.

В Таблица 8 представлены трансформационные свойства вектора однородной намагниченности $\mathbf{M}$, квадратичных комбинаций компонент вектора однородной намагниченности $\mathbf{M}^{(2)}$ и электрической поляризации $\mathbf{P}$ в группе волнового вектора $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$. Помимо этого, используя Таблица 7 трансформационных свойств симметризованных комбинаций спиновых компонент в группе волнового вектора $\mathbf{k} = (0, 0, \pm k)$, построены основные квадратичные комбинации $\mathbf{F}$, $\mathbf{B}_1$ и $\mathbf{B}_2$, осуществляющие представление группы волнового вектора $\mathbf{k}_0$ (Таблица 8).

Таблица 8 - Трансформационные свойства вектора однородной намагниченности $\mathbf{M}$ ($M_{\pm} = M_x \pm iM_y$) и электрической поляризации $\mathbf{P}$ ($P_{\pm} = P_x \pm iP_y$) группы волнового вектора $k = 0$ пространственной группы P321 и квадратичных комбинаций компонент $\mathbf{M}$, а также квадратичных комбинаций параметров порядка $\mathbf{F}$, $\mathbf{B}_{1,2}$ группы волнового вектора $\mathbf{k} = (0, 0, \pm k)$, которые осуществляют представления для $k = 0$. Последний столбец представляет квадратичные комбинации параметров порядка $\mathbf{B}_{1,2}$ в упрощенном (сокращенном) описании (см. текст).

	Матрицы неприводимых представлений группы				Однородная намагниченность		Квадратичные комбинации циклических компонент $\mathbf{F}$, $\mathbf{B}_1$ и $\mathbf{B}_2$		Параметризованные квадратичные комбинации $\mathbf{B}_2 + i\mathbf{B}_1$ в циклическом базисе для состояния с определенной киральностью ($\epsilon_H = -\epsilon_T = -1$), для которой $\mathbf{B}_2 - i\mathbf{B}_1 = 0$
Пр.	E	3 ⁺	2 _a	$\mathbf{P}$	$\mathbf{M}$	$\mathbf{M}^{(2)}$	$\mathbf{F}^{(2)}$	$\mathbf{B}_1^{(2)}; \mathbf{B}_2^{(2)}$	
Г ₁	1	1	1			$\mathbf{M}^2$, M_+M_- , M_z^2	$ \mathbf{F} ^2$, $ F_{(+1)} ^2$, $ F_{(-1)} ^2$, $ F_{(0)} ^2$	$ \mathbf{B}_1 ^2 + \mathbf{B}_2 ^2$, $ \mathbf{B}_1 ^2 + \mathbf{B}_2 ^2 \pm i(\mathbf{B}_1\mathbf{B}_2^* - \mathbf{B}_1^*\mathbf{B}_2)$ $= (\mathbf{B}_2 \pm i\mathbf{B}_1)_{(+1)} ^2 + (\mathbf{B}_2 \pm i\mathbf{B}_1)_{(-1)} ^2$ $- (\mathbf{B}_2 \pm i\mathbf{B}_1)_{(0)} ^2$	$ \mathbf{B}_1 ^2 + \mathbf{B}_2 ^2 + i(\mathbf{B}_1\mathbf{B}_2^* - \mathbf{B}_1^*\mathbf{B}_2)$ $= (3S)^2[2(1 + \sin \omega)^2 + 2(1 - \sin \omega)^2 + 4 \cos^2 \omega] = 4(3S)^2$
Г ₂	1	1	-1	P_z	M_z				

Продолжение таблицы 5

Матрицы неприводимых представлений группы				Однородная намагниченность			Квадратичные комбинации циклических компонент F, B_1 и B_2		Параметризованные квадратичные комбинации $B_2 + iB_1$ в циклическом базисе для состояния с определенной киральностью ($\epsilon_H = -\epsilon_T = -1$), для которой $B_2 - iB_1 = 0$
Пр.	E	3^+	2_a	P	M	$M^{(2)}$	$F^{(2)}$	$B_1^{(2)}, B_2^{(2)}$	
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & a^* \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} P_+ \\ P_- \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} M_+ \\ M_- \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} M_+^2 \\ M_-^2 \\ M_+M_z \\ -M_-M_z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} F_{(+1)}^* F_{(-1)} \\ F_{(+1)} F_{(-1)}^* \\ -F_{(0)}^* F_{(+1)} \\ F_{(0)} F_{(+1)}^* \\ F_{(0)} F_{(-1)}^* \\ -F_{(0)}^* F_{(+1)} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} (B_2 \pm iB_1)_{(-1)}^* (B_2 \pm iB_1)_{(0)} \\ -(B_2 \pm iB_1)_{(-1)} (B_2 \pm iB_1)_{(0)}^* \\ (B_2 \pm iB_1)_{(-1)} (B_2 \pm iB_1)_{(+1)}^* \\ (B_2 \pm iB_1)_{(-1)}^* (B_2 \pm iB_1)_{(+1)} \\ -(B_2 \pm iB_1)_{(0)}^* (B_2 \pm iB_1)_{(+1)} \\ (B_2 \pm iB_1)_{(0)} (B_2 \pm iB_1)_{(+1)}^* \end{pmatrix}$	$-(3S)^2 \sqrt{2} (1 - \sin \omega) \cos \omega \begin{pmatrix} e^{i\varphi} \\ -e^{-i\varphi} \end{pmatrix}$ $(3S)^2 \cos^2 \omega \begin{pmatrix} e^{-2i\varphi} \\ e^{2i\varphi} \end{pmatrix}$ $(3S)^2 \sqrt{2} (1 + \sin \omega) \cos \omega \begin{pmatrix} e^{i\varphi} \\ -e^{-i\varphi} \end{pmatrix}$

Построением из двумерных представлений инвариантных действительных билинейных комбинаций компонент поляризации и квадратичных магнитных параметров порядка $(\mathbf{B}_1^{(2)}, \mathbf{B}_2^{(2)} \dots)$, получен магнитоэлектрический вклад для основных нормированных параметров порядка $\mathbf{b}_{1,2}$ ($F = 0$) в виде:

$$\begin{aligned} \Phi_{ME}(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2) = & \alpha_1^{(+)} \text{Im}[P_-(\mathbf{b}_2 + i\mathbf{b}_1)_{(-1)}^*(\mathbf{b}_2 + i\mathbf{b}_1)_{(0)}] - \\ & - \alpha_2^{(+)} \text{Im}[P_-(\mathbf{b}_2 + i\mathbf{b}_1)_{(0)}^*(\mathbf{b}_2 + i\mathbf{b}_1)_{(+1)}] + \\ & + \alpha_3^{(+)} \text{Re}[P_-(\mathbf{b}_2 + i\mathbf{b}_1)_{(-1)}(\mathbf{b}_2 + i\mathbf{b}_1)_{(+1)}^*] + \\ & + \alpha_1^{(-)} \text{Im}[P_-(\mathbf{b}_2 - i\mathbf{b}_1)_{(-1)}^*(\mathbf{b}_2 - i\mathbf{b}_1)_{(0)}] - \\ & - \alpha_2^{(-)} \text{Im}[P_-(\mathbf{b}_2 - i\mathbf{b}_1)_{(0)}^*(\mathbf{b}_2 - i\mathbf{b}_1)_{(+1)}] + \\ & + \alpha_3^{(-)} \text{Re}[P_-(\mathbf{b}_2 - i\mathbf{b}_1)_{(-1)}(\mathbf{b}_2 - i\mathbf{b}_1)_{(+1)}^*] + \dots, \end{aligned} \quad (3.12)$$

где связанные с F вклады опущены, $\alpha_{1,2,3}^{(\pm)}$ – феноменологические константы. Слагаемые с $\alpha_{1,2}^{(\pm)}$ дают вклад в поляризацию только при отклонении плоскости магнитной спирали (компоненты $B_{1(0)}$ и $B_{2(0)}$). Слагаемые с $\alpha_3^{(\pm)}$ включают только плоскостные компоненты векторов $\mathbf{B}_{1,2}$, и могут давать вклад в поляризацию при ориентации спирали в базисной плоскости, однако при низких температурах, когда магнитные моменты насыщены (см. выше) этот вклад исчезает. Похожее магнитоэлектрическое взаимодействие, представленное в иной форме, было предложено в [98].

В рамках сокращенного описания, когда магнитная спираль описывается двумя углами $\varphi = \varphi_H$ и $\omega(\theta_H, H)$ (см. 3.10), термодинамический потенциал (3.12) значительно упрощается и, с учетом определения циркулярных компонент, принимает вид:

$$\begin{aligned} \Phi_{ME}(\varphi_H, \omega) = & -\alpha_1^{(+)} \sqrt{2}(1 - \sin \omega) \cos \omega [P_x \sin \varphi_H - P_y \cos \varphi_H] + \\ & + \alpha_2^{(+)} \sqrt{2}(1 + \sin \omega) \cos \omega [P_x \sin \varphi_H - P_y \cos \varphi_H] + \\ & + \alpha_3^{(+)} \cos^2 \omega [P_x \cos 2\varphi_H - P_y \sin 2\varphi_H]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Здесь предполагается, что кристалл обладает энантиоморфной модификацией с $J_5 > J_3$ и треугольной киральностью $\epsilon_T = +1$, что определяет направление вращения спирали как $\epsilon_H = -\epsilon_T = -1$. Для такой модификации в термодинамическом потенциале Φ_{ME} остаются только члены с $\alpha_{1,2,3}^{(+)}$ (далее опускается надстрочный индекс (+) для упрощения). Все перечисленные в 3.13 слагаемые становятся ненулевыми только при отклонении спирали от базисной плоскости ($\omega \neq \pi/2$). Первые два слагаемых имеют одинаковую функциональную зависимость от ω , в то время как третье является квадратичным по $\cos\omega$ и связано только с изменением проекций $\mathbf{B}_1$ и $\mathbf{B}_2$ на базисную плоскость.

Аналогичным образом можно построить магнитоэлектрическую часть термодинамического потенциала, связанную с индуцированной магнитным полем намагниченностью $\mathbf{M}$. Под действием внешнего магнитного поля возникает скос магнитных моментов (выход из плоскости спирали), что проявляется в возникновении намагниченности $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ (здесь и далее используется нормированная на $M_0 = 5\mu_B N$ намагниченность (3.8), где N – число ионов Fe^{3+}) и появлении дополнительного вклада в магнитоэлектрический эффект квадратичного и четвертой степени по компонентам намагниченности:

$$\begin{aligned} \Phi_{ME}(\mathbf{m}) = & -(\beta_1 + \gamma_1 \mathbf{m}^2)[m_y m_z P_x - m_x m_z P_y] - \\ & -(\beta_2 + \gamma_2 \mathbf{m}^2)[(m_x^2 - m_y^2)P_x - 2m_x m_y P_y], \end{aligned} \quad (3.14)$$

где $\beta_{1,2}$, $\gamma_{1,2}$ – феноменологические константы. При получении (3.14) учтены определения поляризации и вектора намагниченности в циклических координатах. Эти вклады в поляризацию, вообще говоря, могут быть обусловлены как обменным Fe-Fe взаимодействием, так и одноионной анизотропией. Учитывая слабую анизотропию ионов железа, в (3.14) пренебрегается их небольшой неэквивалентностью, обусловленной более низкой локальной симметрией (C_2). Одноионные вклады в электрическую поляризацию были обнаружены в редкоземельных ферроборатах [32], редкоземельных алюмоборатах [38] и редкоземельных лангаситах [15], обладающих нецентросимметричной решеткой и

относящимися к тригональному классу симметрии, а также подробно изучены в рамках данной работы в редкоземельных лангаситах.

Полные равновесные значения для a - и b^* - компонент поляризации после минимизации по P термодинамического потенциала с учетом его решеточной части $P^2/2\chi_{||}^E$ имеют вид:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P_a \\ P_{b^*} \end{pmatrix} = & \{[\alpha'_1(1 - \sin \omega) - \alpha'_2(1 + \sin \omega)] \cos \omega + \\ & + (\beta'_1 + \gamma'_1 \mathbf{m}^2) m_{||} m_z\} \begin{pmatrix} \sin \varphi_H \\ -\cos \varphi_H \end{pmatrix} + \\ & + \{-\alpha'_3 \cos^2 \omega + (\beta'_2 + \gamma'_2 \mathbf{m}^2) m_{||}^2\} \begin{pmatrix} \cos 2\varphi_H \\ -\sin 2\varphi_H \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где $\omega = \omega(\theta_H, H)$, $m_{||}$ - проекция намагниченности на базисную плоскость, $\chi_{||}^E$ - решеточная электрическая восприимчивость в плоскости ab , $\alpha_{1,2}' = \sqrt{2}\chi_{||}^E \alpha_{1,2}$, $\alpha_3' = \chi_{||}^E \alpha_3$, $\beta_{1,2}' = \chi_{||}^E \beta_{1,2}$ и $\gamma_{1,2}' = \chi_{||}^E \gamma_{1,2}$.

Используя найденные зависимости намагниченности $\mathbf{m}$ и угла отклонения спирали ω от $\mathbf{H}$ (см. (3.8), (3.10)), проанализировано поведение поляризации в различных режимах и из сопоставления с экспериментом определены магнитоэлектрические параметры (Таблица 9).

Таблица 9 - Феноменологические параметры магнитоэлектрического взаимодействия в (3.15), найденные с помощью моделирования экспериментальных данных в полях до 60 Тл.

Константа	[мкКл/м ²]
α_1'	-16
α_2'	16
α_3'	0
β_1'	-1760
γ_1'	3000
β_2'	-750
γ_2'	576

В слабых полях $H \ll H_{sf}$ модель хорошо описывает ориентационные зависимости электрической поляризации и её квадратичную зависимость от H . В этих полях отклонение магнитной спирали от базисной плоскости мало $\omega \approx \pi/2 + (H/H_{sf})^2 \sin 2\theta_H/2$, как и квадратичные по полю вклады индуцированной намагниченности $m_{\parallel} m_z \approx \chi_{\parallel} \chi_{\perp} H^2 \sin 2\theta_H / 2M_0^2$ и $m_{\parallel}^2 \approx \chi_{\parallel}^2 H^2 \cos^2 \theta_H / M_0^2$. В результате, для компонент поляризации в базисной плоскости имеем:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P_a \\ P_{b^*} \end{pmatrix} = H^2 \sin 2\theta_H \left[\alpha_2' \frac{1}{H_{sf}^2} + \beta_1' \frac{\chi_{\perp} \chi_{\parallel}}{2M_0^2} \right] \begin{pmatrix} \sin \varphi_H \\ -\cos \varphi_H \end{pmatrix} + \\ + H^2 \cos^2 \theta_H \beta_2' \frac{\chi_{\parallel}^2}{M_0^2} \begin{pmatrix} \cos 2\varphi_H \\ -\sin 2\varphi_H \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Таким образом, в области слабых полей поляризация квадратично зависит от величины магнитного поля и меняет знак при смене знака проекции магнитного поля на ось c ($P(\theta_H) = -P(-\theta_H)$), а ее величина пропорциональна $\sin 2\theta_H$, что качественно согласуется с экспериментальными зависимостями (Рисунок 32). Вклад пропорциональный $\cos^2 \theta_H$ в (3.16) не проявляется в слабых магнитных полях, но как будет показано далее, становится заметным в более сильных полях. В области малых полей поляризация определяется одной константой,

представляющей собой суперпозицию вкладов от вращения спиральной структуры (α_2') и от индуцированной намагниченности (β_1'). Как показывает моделирование, первый является преобладающим.

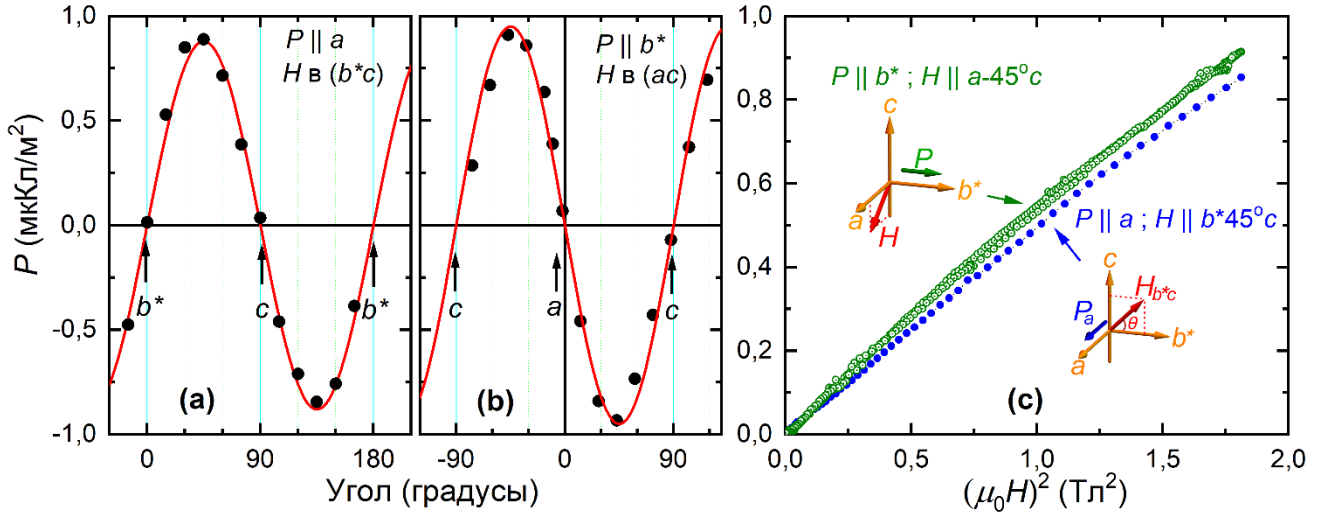


Рисунок 32 - (а) Угловая зависимость поляризации $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ вдоль оси a , индуцированной магнитным полем $\mu_0 H = 1,34$ Тл лежащим в плоскости b^*c , при температуре $T = 4,2$ К (черные точки), (b) зависимость поляризации P_{b^*} в поле, лежащем в плоскости ac (красные линии $P_{a,b^*} \sim \sin 2\theta_H$, где θ_H – угол между H и плоскостью ab^*). c) Зависимость $P(H^2)$ (зеленые символы – вдоль оси b^* , синие символы – вдоль оси a под углом $\theta = 45^\circ$ к плоскости ab , при температуре $T = 4,2$ К.

С помощью соотношений (3.8, 3.10, 3.15) выполнено моделирование экспериментальных зависимостей индуцированной поляризации в полях до $H \sim H_{sf}$ (Рисунок 33) и определены феноменологические константы α_1' , α_2' и β_1' . Полевые зависимости электрической поляризации в геометриях $P_{b^*}(H_{a\theta_H c})$ ($\varphi_H = 0$) и $P_a(H_{a45b^*\theta_H c})$ ($\varphi_H = \pi/4$), хорошо описываются при величинах констант $\alpha_1' = -\alpha_2' \approx -16$ мкКл/м^2 и $\beta_1' = 110\alpha_1' \approx -1760$ мкКл/м^2 (Рисунок 33b,c). Для данных ориентаций квадратичные члены $-m_{\parallel}^2(\beta_2' + \gamma_2' m^2)\sin 2\varphi_H$ (или $\cos 2\varphi_H$ соответственно), не зависящие от знака проекции магнитного поля на ось c , отсутствуют. 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 величиной вплоть до значения поля ~ 4 Тл, выше которого происходит резкий рост

за счет переориентации плоскости магнитной спирали перпендикулярно полю. Такое поведение определяется вкладом $(\alpha_1' - \alpha_2')\cos\omega$, а вклад $\beta_1'm_{\parallel}m_z$ остается незначительным (Рисунок 33b,c - малые отклонения θ_H). Учитывая взаимосвязь ориентации нормали к плоскости спирали $\mathbf{n}(\varphi', \omega')$ и вектора $\mathbf{B}_2'(\varphi, \omega)$ (см. 3.8), вклад $(\alpha_1' - \alpha_2')\cos\omega$ можно представить в виде $\mathbf{P} \sim \mathbf{n} \times \mathbf{k}$ и интерпретировать как механизм обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория.

При больших отклонения поля от плоскости ab ($\theta_H \sim \pm 45^\circ$) переориентация магнитной спирали становится заметной уже при слабых полях, что объясняет наблюдаемый квадратичный рост в полях до ~ 5 Тл (Рисунок 33, при $\theta_H = \pm 45^\circ$). Однако в полях, превышающих 5 Тл характер поведения кривых изменяется и рост поляризации замедляется. Это связано с проявлением вклада в поляризацию от индуцированной намагниченности $\beta_1'm_{\parallel}m_z$, который максимален при ориентации поля под углами $\theta_H = \pm 45^\circ$ и имеет противоположный знак относительно вклада, связанного с переориентацией спирали.

В геометрии $P_a(H_{b^*\theta_H c})$ ($\varphi_H = \pi/2$) присутствует дополнительный квадратичный вклад $\beta_2'm_{\parallel}^2$, не зависящий от знака проекции магнитного поля на ось c и приводящий к нарушению соотношения $P(\theta_H) = -P(-\theta_H)$ в полях свыше 5 Тл. Он проявляется при малых углах отклонения θ_H (Рисунок 33a) и приводит к отличию поведения поляризации P_a от P_{b^*} (Рисунок 33b), где этот вклад отсутствует. Отмеченный дополнительный вклад, а также другие вклады, связанные с большой индуцированной намагниченностью, проявляются в сильных магнитных полях, когда магнитная спираль переориентирована перпендикулярно направлению поля.

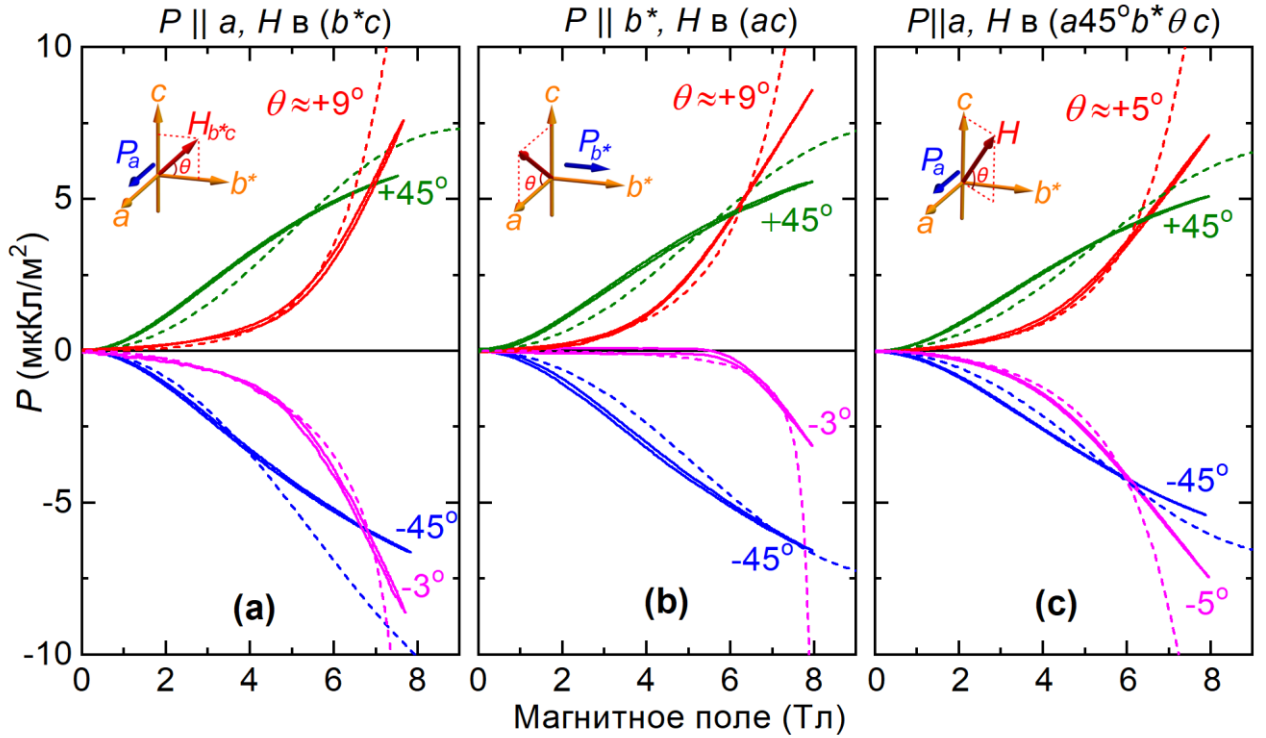


Рисунок 33 - Зависимости a - и b^* компонент электрической поляризации $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ от магнитного поля $\mathbf{H}$ при его различных ориентациях относительно кристаллографических осей ($T = 9$ K): (a) $P_a(H_{b^* \theta_{Hc}})$ (b) $P_{b^*}(H_{a \theta_{Hc}})$ (c) $P_a(H_{a45b^* \theta_{Hc}})$. Подстрочные индексы при магнитном поле отражают его ориентацию, например, $H_{a45b^* \theta_{Hc}}$ показывает, что поле отклоняется от плоскости ab^* на угол θ_H к оси c в вертикальной плоскости, пересекающей ab^* под углом 45° к оси a . Отметим, что значение угла θ_H является примерным (с точностью порядка $\approx \pm 3^\circ$). Вставки показывают взаимные ориентации магнитного поля и поляризации. Сплошные линии – эксперимент, пунктирные – расчет.

Используя найденные параметры α_1' , α_2' и β_1' , моделирование поляризации было расширено до полей ~ 60 Тл ($H \gg H_{sf}$) (Рисунок 34) и были определены другие магнитоэлектрические константы α_3' , β_2' , γ_1' , и γ_2' (Таблица 9).

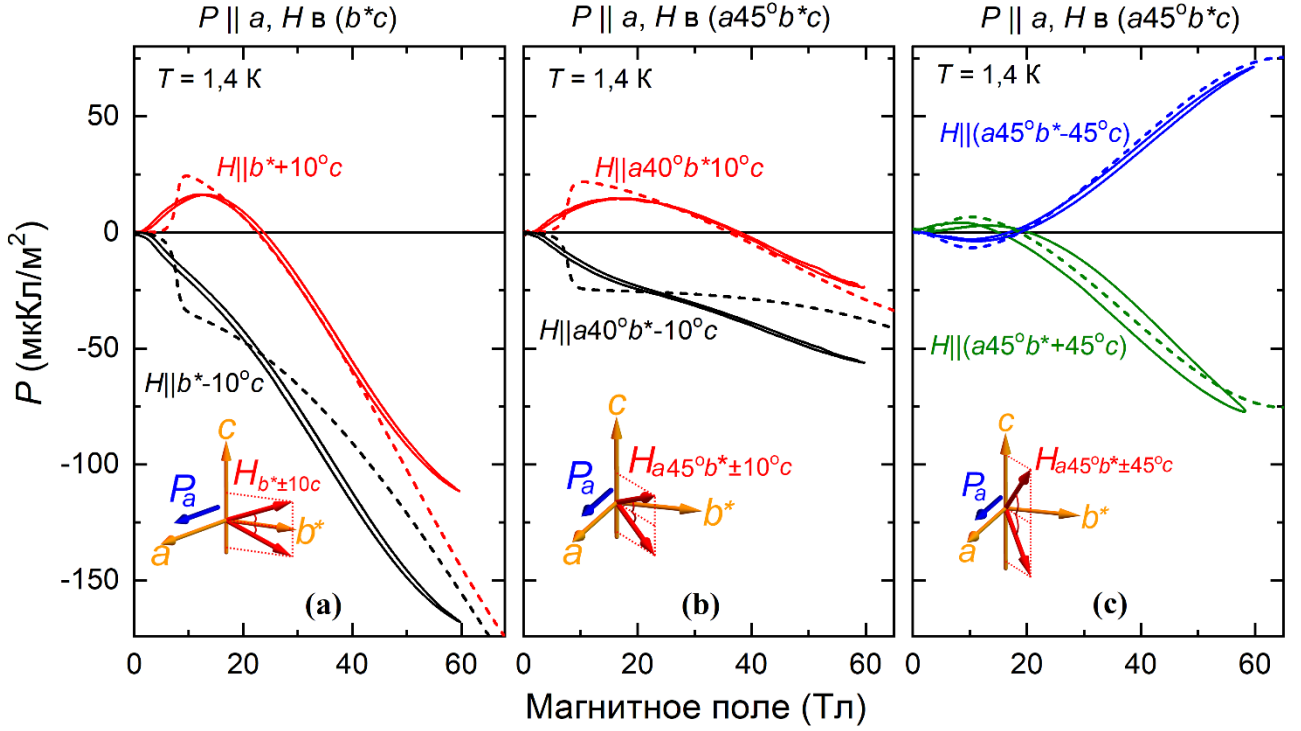


Рисунок 34 - Зависимости электрической поляризации $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ от импульсных магнитных полей до 60 Тл при различных его ориентациях относительно кристаллографических осей ($T = 1,4 \text{ K}$): (a) $P_a(H_{b^*\pm 10^\circ c})$, b) $P_a(H_{a45^\circ b^*\pm 10^\circ c})$ и c) $P_a(H_{a45^\circ b^*\pm 45^\circ c})$, где подстрочные индексы в магнитном поле аналогичны представленным на Рисунок 33. Вставки показывают взаимные ориентации магнитного поля и поляризации. Сплошные линии – эксперимент, пунктирные – расчет.

В геометрии $P_a(H_{a45^\circ b^*\pm 45^\circ c})$, когда проекция поля лежит вдоль диагонали ab -плоскости ($\varphi_H = 45^\circ$), выполняется соотношение $P(\theta_H) \approx -P(-\theta_H)$ во всем диапазоне исследуемых полей (Рисунок 34c), а поляризация равна $P_a = [(\alpha_1' - \alpha_2')\cos\omega + m_{\parallel}m_z(\beta_1' + \gamma_1'\mathbf{m}^2)]\sin\varphi_H$. В поле $\sim 10 \text{ Тл}$ значение поляризации достигает экстремума, после чего абсолютная величина поляризации начинает уменьшаться. Такое поведение связано с противоположностью знаков вкладов, обусловленных отклонением спиральной структуры от плоскости ab : $(\alpha_1' - \alpha_2')\cos\omega$ и ее скосом в магнитном поле при индуцировании намагниченности: $\beta_1'm_{\parallel}m_z$. В поле $\sim 40 \text{ Тл}$ характер поведения поляризации изменяется снова, ее рост замедляется, что можно связать проявлением вкладов от членов более высокого

(четвертого) порядка по намагниченности $\gamma_1' m_{\parallel} m_z m^2$ (Рисунок 34с). Вклад в поляризацию $m_{\parallel} m_z (\beta_1' + \gamma_1' m^2)$ имеет наибольшее значение при ориентации магнитного поля $\theta_H \sim \pm 45^\circ$ и при малых отклонениях от плоскости ab проявляется гораздо слабее.

В геометрии $P_a(H_{b^* \theta_H c})$ наблюдается качественно отличное от предыдущего случая поведение поляризации (Рисунок 34а), которое обусловлено описанным ранее квадратичным вкладом $m_{\parallel}^2 \beta_2' \cos 2\varphi_H$ и дополнительным вкладом четвертого порядка $\gamma_2' m^2 m_{\parallel}^2 \cos 2\varphi_H$, не меняющимися при смене знака проекции поля на ось c . Последний проявляется в полях свыше 40 Тл. В другой геометрии $P_a(H_{a45b^* \pm 10c})$, когда $\varphi_H = 45^\circ$, должно выполняться соотношение $P(\theta_H) \approx -P(-\theta_H)$ во всем диапазоне исследуемых полей, однако в эксперименте этого не наблюдается (Рисунок 34б), что может возникать из-за отклонения ориентации поля от $\varphi_H = 45^\circ$, приводящего к появлению упомянутых выше дополнительных вкладов в поляризацию, нарушающих соотношение $P(\theta_H) \approx -P(-\theta_H)$. Моделирование показывает, что такое поведение может возникать даже при небольших отклонениях ($\sim 5^\circ$) проекции магнитного поля от диагонали плоскости ab , что находится в пределах точности ориентации образцов в эксперименте.

Таким образом, в слабых полях (до 8 Тл) основной вклад в поляризацию связан с переориентацией магнитной спирали перпендикулярно полю, отклонение которого от базисной плоскости определяет направление вращения спирали. Резкое увеличение поляризации в полях до 8 Тл и при его небольших отклонениях от базисной плоскости, может указывать на вклад обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория. 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.

Оба эти механизма (связанный с переориентацией спирали и ее скосом) разрешены в нецентросимметричном кристалле, в котором внутрикристаллические взаимодействия в каждом энантиоморфном состоянии (инверсионном двойнике)

задают направление электрической поляризации. Поэтому в таких кристаллах подавляется влияние внешнего электрического поля на поляризацию (т.е. традиционная поляризация, проявляющаяся в центросимметричных мультиферроиках с циклоидальной магнитной структурой, таких как, например, манганиты RMnO_3 , вольфраматы MnWO_4 и др.). В тоже время нельзя полностью исключить возможное влияние электрического поля на спонтанную поляризацию в нецентросимметричных кристаллах. Хотя спонтанная поляризация в железосодержащих лангаситах и не была обнаружена в пределах экспериментальной точности, ее существование в плоской фазе не запрещено симметрией, как следует из анализа (см. третий член в уравнении (3.12) для магнитоэлектрической энергии). Как показывает анализ, спонтанная поляризация может возникнуть в эллиптической спиральной структуре (но не в циркулярной) вследствие одноионной анизотропии спинов Fe^{3+} в трех локальных позициях (симметрии C_2), а также вследствие наличия гармоник более высокого порядка в магнитной спирали. Последние наблюдались в [93]. Ангармонизм распределения направлений спинов наблюдался методами ядерного магнитного резонанса [112, 113] и нейтронной дифракции [114] в классическом циклоидальном мультиферроике BiFeO_3 . Он оказался ответственным за взаимодействие определенных ветвей спиновых волн высокого порядка с переменным электрическим полем [115]. В железосодержащих лангаситах ангармонизм спиральной структуры должен слабо влиять на статические магнитоэлектрические свойства и, следовательно, требует высокоточных экспериментов для обнаружения этого влияния, а также более сложного теоретического анализа.

3.4 Выводы о магнитных и магнитоэлектрических свойствах железосодержащих лангаситов

Детальный теоретико-групповой анализ магнитных и магнитоэлектрических свойств железосодержащих лангаситов позволил установить взаимосвязь поляризации с параметрами порядка магнитной структуры во внешнем магнитном поле. В обменном приближении предложено сокращенное описание произвольно ориентированной спиральной магнитной структуры через ее основные (обменные) параметры. В рамках этой модели ориентацию плоскости магнитной спирали характеризуют два угла, а вектор намагниченности $\mathbf{M}$ определяет ее скос в магнитном поле. Показано, что спиральная магнитная структура вращается и скашивается (аналогично спин-флоп переходу) в магнитном поле.

Согласованно описаны экспериментальные данные по магнитоэлектрическому эффекту в широком диапазоне полей. Показано, что в слабых полях основной вклад в поляризацию связан с переориентацией магнитной спирали перпендикулярно направлению поля (обратное взаимодействие Дзялошинского-Мория). В сильных полях поляризация вызвана скосом спирали, а именно индуцированной полем намагниченностью, что является свидетельством наличия одноинного механизма в системе (аналогично редкоземельным лангаситам).

Заключение

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 $R = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Gd}, \dots$. 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.

Благодарности

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. А.А. Мухину за помощь в выборе темы исследования, четко поставленные задачи и постоянное внимание к работе, а также за передачу бесценного опыта научно-исследовательской деятельности. Я благодарен к.ф.-м.н. В.Ю. Иванову и к.ф.-м.н. А.М. Кузьменко за проведение измерений намагниченности и поляризации в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», а также за полезные советы и консультации в ходе выполнения работы. Также хочу поблагодарить академика РАН С.В. Гарнова и д.ф.-м.н., доцента В.В. Глушкова за крайне полезные лекции по экспериментальной физике и физике конденсированного состояния. Выражаю глубокую признательность коллективу отдела субмиллиметровой спектроскопии, в котором была выполнена диссертационная работа, за профессиональное руководство, ценную научную поддержку и предоставленную исследовательскую инфраструктуру, без которых данное исследование было бы невозможно.

Публикации автора 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. Tikhonovskii, 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

В этой работе автором проведено теоретическое исследование магнитных свойств и электрической поляризации в парамагнитном лангасите $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Совместно с Мухиным А.А. сформулирована модель, в рамках которой магнитные свойства соединения определяются локальным анизотропным магнитным моментом двух нижних синглетов Pr^{3+} (квазидублета) в кристаллическом поле. Определены параметры магнитной структуры соединения. С использованием феноменологического подхода, учитывающего связь операциями симметрии C_2 и C_3 локальных магнитных моментов в различных позициях ионов Pr^{3+} , а также учитывающего разрешенные симметрией магнитоэлектрические взаимодействия, автором было выполнено моделирование экспериментальных данных по электрической поляризации и определены константы магнитоэлектрического взаимодействия. Показано, что температурные зависимости магнитной и магнитоэлектрической восприимчивостей определяются распределением расщепления квазидублета.

A2. Resolving the local distortions of Ising-like moments in magnetoelectric Ho-doped langasite / A. Yu. Tikhonovskii, 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

В этой работе автором выполнено теоретическое исследование магнитных свойств допированного Ho лангасита $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с концентрацией ионов Ho^{3+} $x \approx 0,015$ и $0,045$. Совместно с Мухиным А.А. построена модель магнитной структуры с произвольной ориентацией локальных изинговских осей Ho^{3+} в позициях с нарушенной локальной симметрией, что обусловлено случайным заполнением позиций $2d$ ионами Ga и Si. В рамках модели выполнено

моделирование угловых и полевых зависимостей намагниченности при температуре 1,9 К и в полях до 5 Тл, а также экспериментальных данных по дифракции поляризованных нейтронов при температуре 5 К в поле 0,5 Тл. Автором диссертации также определены параметры магнитной структуры соединения.

А3. 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

В этой работе автором выполнено теоретическое исследование магнитных свойств $(\text{La}_{0.985}\text{Ho}_{0.015})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Обработаны и проанализированы экспериментальные данные по намагниченности соединения при вращении сильного магнитного поля (до 5 Тл) в различных плоскостях при низкой температуре ($T \leq 5\text{K}$), а также полевые зависимости намагниченности при различных ориентациях магнитного поля. Показано, что анизотропия намагниченности, связанна с локальной ориентацией и распределением изинговских осей редкоземельных ионов Ho^{3+} .

А4. Magnetoelectric phenomena in Fe langasites / A. Yu. Tikhonovskii, 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

В этой работе автором выполнено теоретическое исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств 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 $\text{Sr}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$), обладающих сложной треугольной спиральной магнитной структурой с двойной магнитной киральностью. Проведен детальный теоретико-групповой анализ магнитных и магнитоэлектрических свойств железосодержащих лангаситов, установлена связь поляризации с параметрами магнитного порядка во внешнем магнитном поле. Показано, что под действием магнитного поля происходит скос и переориентация магнитной спирали; оба эти процесса зависят от ориентации поля, а их конкуренция определяет поведение электрической поляризации. Предложено упрощенное описание треугольной

спиральной магнитной структуры железосодержащих лангаситов, в котором она характеризуется ориентацией плоскости спирали и вектором намагниченности. Установлено, что при небольших полях появление электрической поляризации обусловлено переориентацией магнитной спирали (аналогично спин-флоп переходу), а сильных полях (свыше 8 Тл) изменение характера поляризации связано со скосом магнитной спирали. Определены константы магнитоэлектрического взаимодействия.

Перечень сокращений и условных обозначений

Список сокращений

IDM – обратное взаимодействие Дзялошинского-Мория

DM – взаимодействие Дзялошинского-Мория

MS – обменно-стрикционный механизм

LGS – сокращение $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

NGS - сокращение $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

PGS – сокращение $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

HoLGS – сокращение $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

TbLGS – сокращение $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

μSR – обозначение метода мюонной релаксации

BNFSO – сокращение $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

BTFSO – сокращение $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

STFSO – сокращение $\text{Sr}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

DFT - теория функционала плотности

Список условных обозначений

θ_H – полярный угол магнитного поля

φ_H – азимутальный угол магнитного поля

$\hat{d}$ – эффективный дипольный момент

$\hat{J}$ – полный угловой момент

g_L – фактор Ланде

$\hat{H}$ – гамильтониан

$\hat{V}_{cf}$ – возмущение кристаллическим полем

$\hat{V}$ – возмущение внешними электрическим и магнитным полями

H_{eff} – эффективный спин-гамильтониан локальной позиции

$\sigma_{\eta,\zeta}$ – матрицы Паули

Δ_{cf} – расщепление двух нижних энергетических уровней в кристаллическом поле

Δ_{cf2} – расщепление между основным состоянием и возбужденными уровнями

g – кратность вырождения возбужденных уровней

μ_0 – величина магнитного момента основного квазидублета

$\mathbf{n}$ – ось легкого намагничивания в локальной системе координат

$\boldsymbol{\mu}$ – магнитный момент в локальной системе координат

n_R – концентрация редкоземельных ионов

$\hat{\chi}_{VV}$ – восприимчивость Ван-Флека

$\hat{g}_{ME}$ – тензор магнитоэлектрического взаимодействия

$\hat{g}_D$ – тензор магнитоэлектрического взаимодействия в единицах Дебая

$\hat{p}$ – тензор, определяемый матричными элементами магнитного момента между основным и возбужденными состояниями

ρ_{cf} – распределение Рэлея

Δ – вариация расщепления двух нижних энергетических уровней в кристаллическом поле

σ – параметр распределения Рэлея

$\bar{\Delta}_{cf}$ – среднее расщепление в кристаллическом поле

$D_{\bar{\Delta}}$ – дисперсия расщепления в кристаллическом поле

ρ_G – двумерное распределение Гаусса

$\sigma_\alpha, \sigma_\beta$ – дисперсия распределения Гаусса (дисперсия ориентации изинговских осей)

$\bar{\alpha}, \bar{\beta}$ – математическое ожидание в распределении Гаусса (среднее значение ориентаций изинговских осей)

$C_{2,3}$ – операции симметрии, отражающие поворот вокруг оси второго и третьего порядка соответственно

(a, b^*, c) – кристаллографическая система координат

(x', y', z') – локальная система координат

$\hat{A}(\alpha)$ – поворот системы координат вокруг оси b^* на произвольный угол α

$\hat{B}(\beta)$ – поворот системы координат на угол β вокруг оси x'

$\hat{2}_x$ – поворот вокруг оси 2-ого порядка на 180°

$\hat{3}_c^\pm$ – поворот вокруг оси 3-ого порядка на $\pm 120^\circ$

XYZ – система координат пары искаженных позиций, связанная с кристаллографической поворотом на угол β вокруг оси второго порядка

q – номер позиции ($1\pm$, $2\pm$ и $3\pm$)

$\hat{S}_q$ – преобразование кристаллографической системы координат в локальную q -ой позиции

$\mathbf{n}_q$ – ось легкого намагничивания q -ой позиции в кристаллографической системе координат

$\mathbf{H}'_q$ – магнитное поле в локальной системе координат q -ой позиции

$\mathbf{E}'_q$ – электрическое поле в локальной системе координат q -ой позиции

$E_{\pm}^{(q)}$ – энергетические уровни основного квазидублета q -ой позиции

$\varepsilon_{VV}^{(q)}$ – смещение центра тяжести квазидублета q -ой позиции за счет примешивания возбужденных состояний в поле

Z_q – статистическая сумма q -ой позиции

f_q – свободная энергия в q -ой позиции

$Z^{(0)}$ – статистическая сумма в отсутствии внешнего поля

$\mathbf{M}_q$ – намагниченность в q -ой позиции в кристаллографической системе координат

$\boldsymbol{\mu}_q$ – магнитный момент q -ой позиции в кристаллографической системе координат

χ_q – эффективная локальная магнитная восприимчивость основного квазидублета редкоземельного иона в q -ой позиции

$\hat{\chi}_{VV}^{(q)}$ – восприимчивость Ван-Флека q -ой позиции в кристаллографической системе координат

$\hat{\chi}_{VV}^{\Sigma}$ – суммарная (по всем неэквивалентным позициям) восприимчивость Ван-Флека

$\hat{p}_q$ – тензор, определяемый матричными элементами магнитного момента между основным и возбужденными состояниями в q -ой позиции в кристаллографической системе координат

$\hat{\chi}_{3\dots}$ – вклад в восприимчивость, возникающий при переходах внутри возбужденных уровней

$\widehat{\mu_{eff}^2}$ – тензор, определяемый квадратами эффективных матричных элементов возбужденных уровней «3...»

$\mu_{eff}^{\parallel}$ – эффективный матричный элемент возбужденных уровней «3...» вдоль оси c

$\mu_{eff}^{\perp}$ – эффективный матричный элемент возбужденных уровней «3...» перпендикулярно оси c

χ_H – магнитная восприимчивость в направлении вектора магнитного поля

$d\mathbf{M}_q$ – приращение намагниченности в q -ой позиции в кристаллографической системе координат

$d\mathbf{h}$ – приращение магнитного поля в кристаллографической системе координат

$\hat{\chi}^{(q)}$ – тензор эффективной локальной восприимчивости в q -ой позиции в кристаллографической системе координат

$\chi^{\pm}, \chi_{123}^{\pm}, \chi_{23}^{\pm}$ – симметризованные комбинации магнитных восприимчивостей χ_q

$\chi, \chi_{123}, \chi_{23}$ – симметризованные комбинации магнитных восприимчивостей χ_q в случае сохранения симметрии C_2

$\mathbf{P}'_q$ – поляризация в локальной системе координат q -ой позиции

$\mathbf{P}_q$ – поляризация в q -ой позиции в кристаллографической системе координат

$\Gamma_{1,2,3}$ – обозначения неприводимых представлений

Φ_{ME} – магнитоэлектрический термодинамический потенциал

$L_{1,2,3,4}$ – феноменологические магнитоэлектрические константы

$\alpha_{1,2}$ – квадратичные магнитоэлектрические восприимчивости

$\alpha^{(4)}$ – биквадратичная магнитоэлектрическая восприимчивость

$\alpha_{1,2}^{VV}$ – феноменологические константы, описывающие Ван Флекавский вклад в магнитоэлектрический эффект

$\hat{g}_{ME}^{(q)}$ – тензор констант магнитоэлектрического взаимодействия q -ой позиции в кристаллографической системе координат

$\mathbf{d}_q$ – вектор дипольного момента q -ой позиции в кристаллографической системе координат

$\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ – орты ортонормированной системы координат

$\mathbf{e}^0, \mathbf{e}^{\pm 1}$ – контравариантные орты

$\mathbf{k}$ – волновой вектор магнитной спирали

$\mathbf{k}_0$ – обозначение нулевого волнового вектора

k_z – волновое число

$\mathbf{r}_m$ – вектор, характеризующий положение m -ой базисной плоскости вдоль оси c

ν – номер позиции в треугольнике

S_ν – магнитным момент в ν -ой позиции

S – величина насыщения магнитного момента

$S_{\nu k}$ – Фурье компонента магнитного момента в ν -ой позиции

$S_{\nu k(0)}, S_{\nu k(\pm 1)}$ – ковариантные компоненты магнитного момента

F – Фурье компонента вектора ферромагнетизма трех неэквивалентных позиций магнитной спирали

$F_{(0)}, F_{(\pm 1)}$ – ковариантные компоненты вектора ферромагнетизма

$\mathbf{B}_{1,2}$ – Фурье компоненты векторов антиферромагнетизма трех неэквивалентных позиций магнитной спирали

$\mathbf{B}_{1,2(0)}, \mathbf{B}_{1,2(\pm 1)}$ – ковариантные компоненты векторов антиферромагнетизма $\mathbf{B}_{1,2}$

DT1, DT2, DT3 – обозначения неприводимых представлений в группе волнового вектора $\mathbf{k} = (0, 0, \pm k)$

J_i – обменный интеграл

Φ_0 – феноменологическое представление обменной части термодинамического потенциала

Φ_{exch} – микроскопическое представление обменной части термодинамического потенциала

Φ – неравновесный термодинамический потенциал

ϵ_T – треугольная киральность

ϵ_H – киральность магнитной спирали

φ – полярный угол ориентации плоскости магнитной спирали

ω – азимутальный угол ориентации плоскости магнитной спирали

φ' - отклонение от оси a проекции на базисную плоскость нормали магнитной спирали

ω' – отклонение нормали от оси c

A – феноменологическая константа, характеризующая изотропное обменное взаимодействие

D – феноменологическая константа, учитывающая биквадратичную связь параметров порядка

K – феноменологический параметр анизотропии, стабилизирующей спираль в базисной плоскости

$\chi_{\perp}$ - магнитная восприимчивость в поле, направленном перпендикулярно плоскости магнитной спирали

$\chi_{\parallel}$ - магнитная восприимчивость в поле, направленном вдоль плоскости магнитной спирали

H_{sf} – поле спин-флоп перехода

T_N – температура Нееля

σ – макроскопическая намагниченность

Φ_{ME} – магнитоэлектрическая часть термодинамического потенциала

$\alpha_{1,2,3}^{(\pm)}, \beta_{1,2}, \gamma_{1,2}$ – феноменологические магнитоэлектрические константы

$\alpha_{1,2,3}$ – сокращенное обозначение $\alpha_{1,2,3}^{(+)}$

$\alpha_{1,2,3}', \beta_{1,2}', \gamma_{1,2}'$ – приведенные феноменологические магнитоэлектрические константы

m – намагниченность, нормированная на намагниченность насыщения

$m_{\parallel}$ – модуль проекции нормированной намагниченности на базисную плоскость

M_0 – намагниченность насыщения

N – число ионов

$\chi_{\parallel}^E$ – решеточная электрическая восприимчивость в ab -плоскости

Список 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. Bibes, M. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory / M. Bibes, A. Barthélémy // *Nature Materials*. – 2008. – Т. 7. – № June. – С. 425-426.
6. Kleemann, W. Magnetoelectric spintronics / W. Kleemann // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Т. 114. – № 2. – С. 1-4.
7. Matsukura, F. Control of magnetism by electric fields / F. Matsukura, Y. Tokura, H. Ohno // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – Т. 10. – № 3. – С. 209-220.
8. Spaldin, N. A. Advances in magnetoelectric multiferroics / N. A. Spaldin, R. Ramesh // *Nature Materials*. – 2019. – Т. 18. – № 3. – С. 203-212.
9. 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.
10. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃ / B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin // *Nature Materials*. – 2004. – Т. 3. – № 3. – С. 164-170.
11. Absolute structure of La₃Ga₅SiO₁₄ langasite crystals / B. A. Maksimov, V. N. Molchanov, B. V. Mill [и др.] // *Crystallography Reports*. – 2005. – Т. 50. – № 5. – С. 751-758.
12. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: La₃Ga₅SiO₁₄ (LGS), La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ (LGN), and La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄

- (LGT) / J. Bohm, R. B. Heimann, M. Hengst [и др.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Т. 204. – № 1-2. – С. 128-136.
13. Czochralski growth of $\text{RE}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (RE = La, Pr, Nd) single crystals for the analysis of the influence of rare earth substitution on piezoelectricity / J. Sato, H. Takeda, H. Morikoshi [и др.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1998. – Т. 191. – № 4. – С. 746-753.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. Curie, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique / P. Curie // *Journal de Physique Théorique et Appliquée*. – 1894. – Т. 3. – № 1. – С. 393-415.
18. Debye, P. Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt / P. Debye // *Zeitschrift für Physik*. – 1926. – Т. 36. – № 4. – С. 300-301.
19. Landau, L. D. Quasi-static electromagnetic field / L. D. Landau, E. M. Lifshitz // *Electrodynamics of Continuous Media*. – Elsevier, 1984. – С. 199-224.
20. Dzyaloshinskii, I. E. On the magneto-electrical effects in antiferromagnets / I. E. Dzyaloshinskii // *Soviet Physics JETP*. – 1960. – Т. 10. – С. 628-629.
21. Astrov, D. N. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics / D. N. Astrov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1960. – Т. 38. – № 3. – С. 984-985.
22. Folen, V. J. Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr_2O_3 / V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder // *Physical Review Letters*. – 1961. – Т. 6. – № 11. – С. 607-608.
23. Magnetoferroelectricity in Cr_2BeO_4 / R. E. Newnham, J. J. Kramer, W. A. Schulze, L. E. Cross // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – Т. 49. – № 12. –

C. 6088-6091.

24. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // *Ferroelectrics*. – 1994. – Т. 162. – № 1. – С. 317-338.
25. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng [и др.] // *Science*. – 2003. – Т. 299. – № 5613. – С. 1719-1722.
26. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani [и др.] // *Nature*. – 2003. – Т. 426. – № 6962. – С. 55-58.
27. Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. Khomskii // *Physics*. – 2009. – Т. 2.
28. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / M. Fields, N. Hur, S. Park [и др.] // *Nature*. – 2004. – Т. 429, № 6990. – С. 392–395.
29. Taylor, P. Ferroelectrics On the microscopic theory of the magnetoelectric effect / P. Taylor, G. A. Gehring // *Ferroelectrics*. – 2011. – № March 2013. – С. 37–41.
30. Pyatakov, A. P. Magnetoelectric and multiferroic media / A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 2012. – Т. 182. – № 6. – С. 593.
31. Magnetoelectric and magnetoelastic interactions in NdFe₃(BO₃)₄ multiferroics / A. K. Zvezdin, G. P. Vorob'ev, A. M. Kadomtseva [и др.] // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 2006. – Т. 83. – № 11. – С. 509-514.
32. Magnetoelectric effects in gadolinium iron borate GdFe₃(BO₃)₄ / A. K. Zvezdin, S. S. Krotov, A. M. Kadomtseva [и др.] // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 2005. – Т. 81. – № 6. – С. 272-276.
33. Magnetoelectric and magnetoelastic properties of rare-earth ferroborates / A. M. Kadomtseva, Y. F. Popov, G. P. Vorob'ev [и др.] // *Low Temperature Physics*. – 2010. – Т. 36. – № 6. – С. 511-521.
34. Popov, A. I. Quantum theory of magnetoelectricity in rare-earth multiferroics: Nd, Sm, and Eu ferroborates / A. I. Popov, D. I. Plokhov, A. K. Zvezdin // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2013. – Т. 87. – № 2. – С. 1-7.
35. Antiferromagnetic resonance and dielectric properties of rare-earth ferroborates in the submillimeter frequency range / A. M. Kuz'menko, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov [и др.]

- др.] // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2011. – Т. 113. – № 1. – С. 113-120.
36. Giant magnetoelectric effect in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / K. C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz [и др.] // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – Т. 83. – № 18. – С. 2-5.
37. High-temperature magnetoelectricity of terbium aluminum borate: The role of excited states of the rare-earth ion / A. M. Kadomtseva, Y. F. Popov, G. P. Vorob [и др.] // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2014. – Т. 89, № 1. – С. 014418.
38. Ivanov, V. Y. Magnetoelectric effect in ytterbium aluminum borate $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / V. Y. Ivanov, A. M. Kuzmenko, A. A. Mukhin // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2017. – Т. 105. – № 7. – С. 435-441.
39. Fedulov, S. Determination of Curie temperature for the BiFeO_3 ferroelectric / S. Fedulov // Doklady Akademii Nauk. – 1961. – Т. 139. – № 6. – С. 1345-1346.
40. Discovery of the linear magnetoelectric effect in magnetic ferroelectric BiFeO_3 in a strong magnetic field / Y. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin // Ferroelectrics. – 1994. – Т. 162. – № 1. – С. 135-140.
41. Charge order in LuFe_2O_4 : An unlikely route to ferroelectricity / J. De Groot, T. Mueller, R. A. Rosenberg [и др.] // Physical Review Letters. – 2012. – Т. 108. – № 18.
42. Fennie, C. J. Ferroelectric transition in YMnO_3 from first principles / C. J. Fennie, K. M. Rabe // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – Т. 72. – № 10. – С. 100103.
43. Ferroelectricity in the multiferroic hexagonal manganites / M. Lilienblum, T. Lottermoser, S. Manz [и др.] // Nature Physics. – 2015. – Т. 11. – № 12. – С. 1070-1073.
44. Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation / M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn [и др.] // Physical Review Letters. – 2000. – Т. 84. – № 24. – С. 5620-5623.
45. Ferroelectricity in $\text{BaM}^{2+}\text{F}_4$ / M. Eibschütz, H. J. Guggenheim, S. H. Wemple [и др.] // Physics Letters A. – 1969. – Т. 29. – № 7. – С. 409-410.

46. Brink, J. Van Den. Multiferroicity due to charge ordering / J. Van Den Brink, D. I. Khomskii // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2008. – T. 20. – № 43.
47. Yamauchi, K. Electronic ferroelectricity induced by charge and orbital orderings / K. Yamauchi, P. Barone // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – T. 26. – № 10. – C. 103201.
48. Ederer, C. A new route to magnetic ferroelectrics / C. Ederer, N. A. Spaldin // *Nature Materials*. – 2004. – T. 3. – № 12. – C. 849-851.
49. Khomskii, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity / D. I. Khomskii // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – T. 306. – № 1. – C. 1-8.
50. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 / N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada [и др.] // *Nature*. – 2005. – T. 436. – № 7054. – C. 1136-1138.
51. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites / Uehara M., Mori S., Chen C. H., Cheong S.-W. // *Nature*. – 1999. – T. 399. – № June. – C. 560-563.
52. Tokura, Y. Multiferroics of spin origin / Y. Tokura, S. Seki, N. Nagaosa // *Reports on Progress in Physics*. – 2014. – T. 77. – № 7. – C. 76501.
53. Picozzi, S. Advances in ab-initio theory of multiferroics: Materials and mechanisms: modelling and understanding / S. Picozzi, A. Stroppa // *The European Physical Journal B*. – 2012. – T. 85. – C. 1–22.
54. Dzyaloshinskii, I. E. Theory of Helicoidal Structures in Antiferromagnets. I. Nonmetals / I. E. Dzyaloshinskii // *Journal of Experimental and Theoretical Physics* – 1964. – T. 19. – № 4. – C. 960.
55. Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism / T. Moriya // *Physical Review*. – 1960. – T. 120. – № 1. – C. 91-98.
56. Dzyaloshinsky, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics / I. Dzyaloshinsky // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1958. – T. 4. – № 4. – C. 241-255.
57. Katsura, H. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets /

- H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky // *Physical Review Letters*. – 2005. – T. 95. – № 5. – С. 1-4.
58. Mostovoy, M. Ferroelectricity in spiral magnets / M. Mostovoy // *Physical Review Letters*. – 2006. – T. 96. – № 6. – С. 1-4.
59. Cheong, S.-W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // *Nature Materials*. – 2007. – T. 6. – № 1. – С. 13-20.
60. Ferroelectric polarization flop in a frustrated magnet MnWO_4 induced by a magnetic field / K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu [и др.] // *Physical Review Letters*. – 2006. – T. 97. – № 9. – С. 97203.
61. Ferroelectricity in the cycloidal spiral magnetic phase of MnWO_4 / A. H. Arkenbout, T. T. M. Palstra, T. Siegrist, T. Kimura // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2006. – T. 74, № 1. – С. 014421.
62. Giant improper ferroelectricity in the ferroaxial magnet $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ / R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin [и др.] // *Physical Review Letters*. – 2012. – T. 108. – № 6. – С. 067201.
63. Ferroelectricity in an ising chain magnet / Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee [и др.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – T. 100. – № 4. – С. 6-9.
64. Perovskite manganites hosting versatile multiferroic phases with symmetric and antisymmetric exchange strictions / S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokunaga [и др.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2010. – T. 81. – № 10. – С. 100411.
65. Evidence for large electric polarization from collinear magnetism in TmMnO_3 / V. Y. Pomjakushin, M. Kenzelmann, A. Dönni [и др.] // *New Journal of Physics*. – 2009. – T. 11. – № 4. – С. 43019.
66. Field-Induced Magnetic Phase Transitions in a Triangular Lattice Antiferromagnet CuFeO_2 up to 14.5 T / S. Mitsuda, M. Mase, K. Prokes [и др.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2000. – T. 69. – № 11. – С. 3513-3516.
67. Kimura, T. Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet CuFeO_2 / T. Kimura, J. C. Lashley, A. P. Ramirez // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2006. – T. 73. – № 22.

– C. 220401.

68. Arima, T. H. Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order / T. H. Arima // Journal of the Physical Society of Japan. – 2007. – Т. 76. – № 7. – С. 1-4.
69. Incommensurate orbital modulation behind ferroelectricity in CuFeO_2 / Y. Tanaka, N. Terada, T. Nakajima [и др.] // Physical Review Letters. – 2012. – Т. 109. – № 12.
70. Bond electronic polarization induced by spin / C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, J. H. Han // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2006. – Т. 74. – № 22. – С. 1-8.
71. Microscopic theory of spin-polarization coupling in multiferroic transition metal oxides / C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, J. H. Han // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2007. – Т. 76. – № 14. – С. 1-7.
72. Ferroelectricity induced by spin-dependent metal-ligand hybridization in $\text{Ba}_2\text{CoGeO}_7$ / H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara [и др.] // Physical Review Letters. – 2010. – Т. 105. – № 13. – С. 137202.
73. Seki, S. Spin-driven ferroelectricity in triangular lattice antiferromagnets ACrO_2 ($A = \text{Cu, Ag, Li, or Na}$) / S. Seki, Y. Onose, Y. Tokura // Physical Review Letters. – 2008. – Т. 101. – № 6. – С. 067204.
74. Modified rare-earth gallates with the structure of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / B. V. Mill, A. V. Butashin, G. G. Kodzhabagyan [и др.] // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1982. – Т. 264(6). – № 264. – С. 1385-1389.
75. Mill, B. V. Langasite-type materials: from discovery to present state / B. V. Mill, Y. V. Pisarevsky // Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition (Cat. No.00CH37052). – IEEE, 2000. – С. 133-144.
76. Belokoneva, E. L. Crystal chemistry and isomorphism of compounds $\text{A}_3\text{B}_x\text{C}_{6-x}\text{O}_{14}$ / E. L. Belokoneva, B. V. Mill // Crystal chemical systematics of minerals. – Moscow St. Univ., 1985. – С. 140–156.
77. Origin of piezoelectricity for langasite $\text{A}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($A = \text{La and Nd}$) under high pressure / N. Araki, H. Ohsato, K. Kakimoto [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Т. 27. – № 13-15. – С. 4099-4102.
78. Magnetic frustration on a Kagomé lattice in $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ langasites with $R \leq \text{Nd, Pr}$

- / P. Bordet, I. Gelard, K. Marty [и др.] // Journal of Physics Condensed Matter. – 2006. – Т. 18. – № 22. – С. 5147-5153.
79. Bulk wave propagation and energy trapping in the new thermally compensated materials with trigonal symmetry / J. Detaint, J. Schwartzel, A. Zarka [и др.] // Proceedings of IEEE 48th Annual Symposium on Frequency Control. – IEEE, . – С. 58-71.
80. Langasite for microelectromechanical systems / E. Ansorge, B. Schmidt, J. Sauerwald, H. Fritze // Physica Status Solidi A. – 2011. – Т. 208. – № 2. – С. 377-389.
81. Syôzi, I. Statistics of kagomé lattice / I. Syôzi // Progress of Theoretical Physics. – 1951. – Т. 6. – № 3. – С. 306-308.
82. Partial field-induced magnetic order in the Spin-liquid kagomé $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / H. D. Zhou, B. W. Vogt, J. A. Janik [и др.] // Physical Review Letters. – 2007. – Т. 99. – № 23. – С. 1-4.
83. Easy-Axis Kagome Antiferromagnet: Local-Probe Study of $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / A. Zorko, F. Bert, P. Mendels [и др.] // Physical Review Letters. – 2008. – Т. 100. – № 14. – С. 147201.
84. Spin-Liquid Correlations in the Nd-Langasite Anisotropic Kagomé Antiferromagnet / J. Robert, V. Simonet, B. Canals [и др.] // Physical Review Letters. – 2006. – Т. 96. – № 19. – С. 197205.
85. Hidden magnetic frustration by quantum relaxation in anisotropic Nd langasite / V. Simonet, R. Ballou, J. Robert [и др.] // Physical Review Letters. – 2008. – Т. 100. – № 23. – С. 1-4.
86. Low-temperature spin dynamics in the kagome system $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / L. L. Lumata, T. Besara, P. L. Kuhns [и др.] // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2010. – Т. 81. – № 22. – С. 1-10.
87. Chemical pressure induced spin freezing phase transition in kagome Pr langasites / H. D. Zhou, C. R. Wiebe, Y. J. Jo [и др.] // Physical Review Letters. – 2009. – Т. 102. – № 6. – С. 3-6.
88. Ground State of the easy-axis rare-earth kagome langasite $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / A. Zorko, F. Bert, P. Mendels [и др.] // Physical Review Letters. – 2010. – Т. 104. – № 5. – С. 3-6.

89. Vleck, J. H. Van. On dielectric constants and magnetic susceptibilities in the new quantum mechanics. Part III—Application to dia- and paramagnetism / J. H. Van Vleck // *Physical Review*. – 1928. – Т. 31. – № 4. – С. 587-613.
90. Quantum Tunneling in Half-Integer-Spin Kagome-Lattice Langanites / A. Zorko, F. Bert, P. Mendels [и др.]. – 2012. – Т. 14. – С. 1-7.
91. Single Domain Magnetic Helicity and Triangular Chirality in Structurally Enantiopure $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ / K. Marty, V. Simonet, E. Ressouche [и др.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – Т. 101. – № 24. – С. 247201.
92. Magnetic and dielectric properties in the langasite-type compounds: $\text{A}_3\text{BFe}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sb}$; $\text{D} = \text{Ge}, \text{Si}$) / K. Marty, P. Bordet, V. Simonet [и др.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2010. – Т. 81. – № 5. – С. 1-11.
93. Helical bunching and symmetry lowering inducing multiferroicity in Fe langasites / L. Chaix, R. Ballou, A. Cano [и др.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2016. – Т. 93. – № 21. – С. 1-5.
94. Absolute crystal and magnetic chiralities in the langasite compound $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ determined by polarized neutron and x-ray scattering / N. Qureshi, A. Bombardi, S. Picozzi [и др.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2020. – Т. 102. – № 5. – С. 054417.
95. Helical spin waves, magnetic order, and fluctuations in the langasite compound $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ / C. Stock, L. C. Chapon, A. Schneidewind [и др.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2011. – Т. 83. – № 10. – С. 1-15.
96. Jensen, J. Chiral spin-wave excitations of the spin-52 trimers in the langasite compound $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ / J. Jensen // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2011. – Т. 84. – № 10. – С. 1-9.
97. Dzyaloshinskii-Moriya driven helical-butterfly structure in $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ / V. Scagnoli, S. W. Huang, M. Garganourakis [и др.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2013. – Т. 88. – № 10. – С. 104417.
98. Field-induced double spin spiral in a frustrated chiral magnet / M. Ramakrishnan, E. Constable, A. Cano [и др.] // *npj Quantum Materials*. – 2019. – Т. 4. – № 1. – С. 1-7.

99. Barts, E. Magnetic particles and strings in iron langasite / E. Barts, M. Mostovoy // *npj Quantum Materials*. – 2021. – Т. 6. – № 1. – С. 104.
100. $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: A new multiferroic with a 2D triangular Fe^{3+} motif / H. D. Zhou, L. L. Lumata, P. L. Kuhns [и др.] // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Т. 21. – № 1. – С. 156-159.
101. Pikin, S. A. Phenomenological model of multiferroic properties in langasite-type crystals with a triangular magnetic lattice / S. A. Pikin, I. S. Lyubutin // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2012. – Т. 86. – № 6. – С. 1-7.
102. Theoretical investigation of the magnetic structure and ferroelectric polarization of the multiferroic langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ / C. Lee, E. Kan, H. Xiang, M. H. Whangbo // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Т. 22. – № 18. – С. 5290-5295.
103. Observation of nonreciprocal directional dichroism via electromagnon resonance in a chiral-lattice helimagnet $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ / H. Narita, Y. Tokunaga, A. Kikkawa [и др.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2016. – Т. 94. – № 9. – С. 094433.
104. Dudka, A. P. New multicell model for describing the atomic structure of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ piezoelectric crystal: Unit cells of different compositions in the same single crystal / A. P. Dudka // *Crystallography Reports*. – 2017. – Т. 62. – № 2. – С. 195-204.
105. Difference between local and average structures of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystal / Y. Yoneda, H. Takeda, T. Shiosaki, J. Mizuki // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – Т. 46. – № 10S. – С. 7163.
106. 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.
107. Nagamiya, T. Helical spin ordering – I. Theory of helical spin configurations / T. Nagamiya // *Solid State Physics*. – Academic Press, 1968. – Т. 20. – С. 305-411.
108. Lyons, D. H. Method for determining ground-state spin configurations / D. H. Lyons, T. A. Kaplan // *Physical Review*. – 1960. – Т. 120. – № 5. – С. 1580-1585.
109. Varshalovich, D. A. Quantum theory of angular momentum / D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii. // World Scientific, 1988. – 514 с.

110. Double crystallographic groups and their representations on the Bilbao Crystallographic Server / L. Elcoro, B. Bradlyn, Z. Wang [и др.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2017. – Т. 50. – № 5. – С. 1457-1477.
111. Harris, A. B. Landau analysis of the symmetry of the magnetic structure and magnetoelectric interaction in multiferroics / A. B. Harris // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 054447.
112. Effect of spatial spin modulation on the relaxation and NMR frequencies of ^{57}Fe nuclei in a ferroelectric antiferromagnet BiFeO_3 / A. V. Zaleskii, A. A. Frolov, A. K. Zvezdin [и др.] // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2002. – Т. 95. – № 1. – С. 101-105.
113. ^{209}Bi NMR spectrum of BiFeO_3 in the presence of spatial modulation of hyperfine fields / A. A. Bush, A. A. Gippius, A. V. Zaleskii, E. N. Morozova // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 2003. – Т. 78. – № 6. – С. 389-392.
114. Temperature-dependent properties of the magnetic order in single-crystal BiFeO_3 / M. Ramazanoglu, W. Ratcliff, Y. J. Choi [и др.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2011. – Т. 83. – № 17. – С. 1-6.
115. Sousa, R. de. Optical coupling to spin waves in the cycloidal multiferroic BiFeO_3 / R. de Sousa, J. E. Moore // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2008. – Т. 77. – № 1. – С. 012406.