

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. ВЄРКІНА**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. ВЄРКІНА**

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КОЛОДЯЖНА Марина Павлівна

УДК 534.6.08; 534-8; 534-16; 537.611.45; 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**«МАГНІТОПРУЖНІ ТА П'ЄЗОМАГНІТОЕЛЕКТРИЧНІ ЕФЕКТИ В
МУЛЬТИФЕРОЇКАХ $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$ ТА LiCoPO_4 »**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М. Р. Колодяжна
(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Звягіна Галина Анатоліївна**,
кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків – 2020

АНОТАЦІЯ

Колодяжна М. П. Магнітопружні та п'єзомагнітоелектричні ефекти в мультифероїках $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та LiCoPO_4 . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2020.

В дисертаційній роботі виявлені та проаналізовані магнітопружні, п'єзоелектричні та п'єзомагнітоелектричні ефекти в монокристалічних зразках фероборатів $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та LiCoPO_4 при низьких температурах.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та завдання досліджень. Сформульовано та викладено наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок дисертанта, а також відомості щодо апробації отриманих результатів, надано інформацію про структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі «Кристалічна структура, магнітні та магнітоелектричні властивості рідкісноземельних фероборатів та літєвих ортофосфатів (Огляд літератури)»** наведено аналіз літературних даних.

Зокрема дано визначення магнітоелектричного ефекту, розглянуто етапи розвитку теоретичних уявлень про його механізми, а також - пошуку та синтезу магнітоелектричних матеріалів. Пояснено поняття «мультифероїки», до яких, зокрема, належать сімейства рідкісноземельних фероборатів $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, (R=La, Nd, Sm-Ho та Y) та літєвих ортофосфатів LiMPO_4 (M – Co, Ni, Mn, Fe).

Розглянуто особливості кристалічної структури рідкісноземельних фероборатів $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, (R=La, Nd, Sm-Ho та Y). Представлено дані про

магнітні, магнітоелектричні та п'єзомагнітоелектричні властивості кристалів сімейства. Наведено відомості про магнітопружні властивості фероборатів з одним типом рідкісноземельного іону, а також бінарних сполук ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Наведено відомості про монокристал LiCoPO_4 , що належить до літієвих ортофосфатів сімейства олівінів LiMPO_4 (M – Co, Ni, Mn, Fe), його кристалічну структуру та особливості магнітних і магнітоелектричних властивостей.

У другому розділі «Методика експерименту» представлено огляд експериментального обладнання, що використовувалося в ході проведення експериментів, методів дослідження пружних, магнітопружних, п'єзоелектричних та п'єзомагнітоелектричних властивостей твердих тіл.

Описано методику одночасного вимірювання відносних змін швидкості та поглинання звуку, а також «ноніусну» методику вимірювання і розрахунку абсолютних значень швидкості звуку в монокристалічних зразках. Розглянуто метод нерезонансної акустоелектричної трансформації, за допомогою якого було проведено дослідження п'єзоелектричного та п'єзомагнітоелектричного ефектів в кристалах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та LiCoPO_4 . Наведено огляд низькотемпературної частини експериментальної установки, описано конструкцію кріостату та процедури підготовки зразків досліджуваних монокристалів для проведення акустичних експериментів.

У третьому розділі «Магнітопружні властивості фероборату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ » досліджено пружні та магнітопружні характеристики кристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, що відноситься до ряду бінарних фероборатів $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, при низьких температурах. Ці сполуки одночасно містять P3 іони, що стабілізують різні магнітні конфігурації: легковісну (ЛВ) – іони Dy, та легкоплощинну (ЛП) – іони Nd. В досліджуваному кристалі очікувалася можливість реалізації спонтанних та індукованих магнітним полем орієнтаційних ФП між ЛВ і ЛП станами.

З високою точністю вперше визначено швидкості звуку в монокристалічному зразку рідкісноземельного фероборату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Розраховано компоненти тензору модулів пружності та п'єзоелектричного тензору.

За допомогою досліджень акустичних характеристик та намагніченості виявлено нові ФП в магнітній підсистемі фероборату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Встановлено, що спонтанна та індукована магнітним полем ($\mathbf{H} \parallel C_3$) перебудова магнітної структури проходить шляхом двох ФП – через проміжну магнітну фазу.

Нижче T_N система впорядковується у колінеарну антиферромагнітну структуру з анізотропією типу ЛП, потім в інтервалі (6 К) $T_{\text{CR}2} \leq T \leq T_{\text{CR}1}$ (8 К) виникає проміжна фаза, а низькотемпературна фаза (при $T \leq T_{\text{CR}2}$) - швидше за все, є легковісною (ЛВ). Показано також, що в низькотемпературній фазі в магнітному полі $\mathbf{H} \parallel C_3$ послідовно реалізуються два спін-орієнтаційних ФП.

Наведено аргументи на користь реалізації в кристалі спонтанного переходу від колінеарної легкоплощинної конфігурації до неспівмірної (спіральної) структури. З цим переходом асоціюється аномальне зростання швидкості акустичних мод зі зменшенням температури, яке передує спіновій переорієнтації при $T_{\text{CR}1} \approx 8$ К. Зростання супроводжується температурним гістерезисом і характеризує перехід у неспівмірну фазу як ФП першого роду. Аналогічна поведінка пружних мод спостерігалася в «чистому» $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, де наявність переходу від колінеарної до неспівмірної структури в цьому температурному інтервалі підтверджена нейтронними даними.

Вперше побудовано фазову $H - T$ діаграму монокристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнітному полі ($\mathbf{H} \parallel C_3$). Діаграма містить кілька ліній ФП (і, відповідно, магнітних фаз), що характеризує кристал як багатопідгратковий антиферромагнетик.

Четвертий розділ «П'єзомагнітоелектричні та магнітопружні ефекти в мультифероїку $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ » присвячено дослідженню

магнітопружних, магнітоелектричних та п'єзомагнітоелектричних ефектів в самарієвому феробораті.

Представлено результати досліджень, в яких експериментально виявлено існування п'єзовідгуку в «неп'єзоактивній» конфігурації в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. П'єзовідгук спостерігався як в парафазі, так і в магнітовпорядкованому стані сполуки.

Наведено аргументи на користь того, що зареєстрований у парамагнітному стані в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ п'єзовідгук пов'язаний з поверхневим п'єзоелектричним ефектом. Оцінено інтенсивність ефекту ($e_{yy} \approx 0,14$ Кул/м²), яка виявилася на порядок меншою, ніж інтенсивність об'ємного п'єзоелектричного ефекту ($e_{11} \approx 1,4$ Кул/м²).

Виявлено п'єзомагнітоелектричний (ПМЕ) ефект в антиферромагнетиках в «неп'єзоактивній» конфігурації та дано його феноменологічний опис. Досліджено прояви ПМЕ ефекту в феробораті $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Показано, що ефект виникає в монодоменизованому стані кристалу, і є результатом спільної дії магнітоелектричного та магнітопружного механізмів.

Проведено дослідження магнітопольових залежностей змін швидкості повздовжнього звуку в «неп'єзоактивній» конфігурації (E_y, u_{yy}) кристалу $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Показано, що при певному значенні кута $\varphi_H = \pi/4$ поведінка швидкості звуку в монодоменизованій фазі зумовлена суто магнітопружною взаємодією. Оцінено величину коефіцієнта магнітопружного зв'язку $b \approx 1,45 \cdot 10^7$ Дж/м³.

У п'ятому розділі «П'єзоелектричний та п'єзомагнітоелектричний ефекти в LiCoPO_4 » досліджено лінійний п'єзомагнітоелектричний ефект та п'єзоелектричні характеристики кристалу LiCoPO_4 .

Вперше експериментально виявлено лінійний п'єзомагнітоелектричний ефект в антиферромагнетиках. Його зареєстровано на монокристалі LiCoPO_4 в експериментах з акустоелектричної трансформації. ПМЕ проявляється в вигляді п'єзовідгуку на пружну деформацію, що росте лінійно зі збільшенням

магнітного поля та існує тільки в магнітовпорядкованому стані кристала. Ефект теоретично був передбачений більш, ніж півстоліття тому, але всі попередні спроби експериментального підтвердження його існування, зокрема і в LiCoPO_4 , до цього часу були безуспішними. Оцінено залежну від магнітного поля інтенсивність п'єзомагнітоелектричної взаємодії.

Виявлено п'єзоелектричний відгук на поздовжню пружну деформацію, паралельну кристалографічній осі a , в монокристалі LiCoPO_4 в парамагнітній фазі. Це може свідчити про невідповідність реальної структури кристалу групі $Pnma$. Аналіз анізотропії його прояву дозволяє віднести кристал до піроелектричного класу C_{2v} чи C_2 , з віссю симетрії другого порядку, спрямованою вздовж осі a .

Крім того, в кристалі LiCoPO_4 було зареєстровано появу нової ненульової компоненти тензора модулів пружності e_{yyy} . Її поява, ймовірно, пов'язана з різними значеннями коефіцієнтів теплового розширення зразка та лінії затримки. Напруження, які виникають на границі їх контакту, можуть привести до структурного ФП I-го роду.

Ключові слова: швидкість звуку, пружні характеристики, магнітопружні ефекти, п'єзоелектричний ефект, п'єзомагнітоелектричний ефект, антиферомагнетики, рідкісноземельні фероборати, літєві ортофосфати.

ABSTRACT

Kolodiazhna M. P. Magnetoelastic and piezomagnetolectric effects in the multiferroics $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and LiCoPO_4 – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

In the thesis magneto-elastic, piezoelectric, piezomagnetolectric effect in single crystals $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ferroborates and LiCoPO_4 at low temperatures, have been discovered and analyzed.

The introduction briefly explains the relevance of the topic of the thesis, and its relation to scientific topics, defines the purpose and objectives of research. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are formulated, the data on applicant's personal contribution of the dissertation as well as the information on approbation and publication on the topic of the thesis are given.

In the first chapter of the thesis "Crystal structure, magnetic and magnetolectric properties of rare earth ferroborates and lithium orthophosphates (The review of literature data)" the analysis of the literature data has been carried out.

In particular, the definition of the magnetolectric effect was given, the stages of theoretical ideas development about its mechanisms, as well as the some results of the search and synthesis of magnetolectric materials were considered. The concept of "multiferroic" was explained. The properties of multiferroics, in particular, are possessed by crystals of rare-earth ferroborates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, (R = La, Nd, Sm-Ho, and Y) and lithium orthophosphates LiMPO_4 (M = Co, Ni, Mn, Fe).

Peculiarities of the crystal structure of rare earth ferroborates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, (R = La, Nd, Sm-Ho and Y) were considered. Data on magnetic, magnetolectric and piezomagnetolectric properties of the crystals family were presented. Information on the magnetoelastic properties of ferroborates with one type of rare earth ion, as well as of binary compounds $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ was also given.

Information on the LiCoPO_4 single crystal belonging to lithium orthophosphates of the LiMPO_4 family of olivines ($M = \text{Co, Ni, Mn, Fe}$), its crystal structure and features of magnetic and magnetoelectric properties was presented.

The second chapter "Methods of Experimental Studies" presents the overview of the experimental equipment used during the experiments, methods for studying the elastic, magnetoelastic, piezoelectric and piezomagnetolectric properties of solids.

The method of the simultaneous measurement of the velocity and attenuation of sound used the work, as well as the "nonius" method of measuring and calculating the absolute values of sound velocity in single-crystal samples were described. The method of nonresonant acoustoelectric transformation was considered, by means of which the study of piezoelectric and piezomagnetolectric effects in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and LiCoPO_4 crystals was carried out. An overview of the low-temperature part of the experimental setup was given, the design of the cryostat and the procedure for preparing samples of the investigated single crystals for acoustic experiments were described.

The third chapter "Magnetoelastic properties of ferroborate $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ " contains the information about low-temperature investigation of the elastic and magnetoelastic characteristics of the crystal $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, which belongs to the series of binary ferroborates $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. These compounds simultaneously contain RE ions stabilizing different magnetic configurations: easy-axis (EA) - Dy ions and easy-plane (EP)-Nd ions.

The possibility of the realization of spontaneous and magnetic field-induced orientation phase transition (PT) between EA and EP states was expected in the investigated crystal.

With high accuracy the sound velocity was first determined in a single-crystal sample of rare earth ferroborate $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. The components of the elastic modulus tensor and the piezoelectric tensor were calculated.

Using ultrasound and magnetization studies, new phase transitions in the magnetic subsystem of the single crystals $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ have been detected and analyzed.

It was found out that the spontaneous and magnetic field-induced ($\mathbf{H} \parallel \text{C}_3$) rearrangement of the magnetic structure passes through two *PTs* - through the intermediate magnetic phase.

Below T_N the system is ordered into a collinear antiferromagnetic structure with LP-type anisotropy, then in the interval (6 K) $T_{\text{CR}2} \leq T \leq T_{\text{CR}1}$ (8 K) the intermediate phase occurs, and the low-temperature phase (at $T \leq T_{\text{CR}2}$) is most likely the easy-axis one. It also was shown that two spin-reorientation *PTs* successively implemented in the low-temperature phase in the magnetic field $\mathbf{H} \parallel \text{C}_3$.

Arguments in favor of the realization in the crystal of the spontaneous transition from the collinear easy-plane configuration to the incommensurate (spiral) structure are presented. This transition is associated with an abnormal increasing in the velocities of acoustic modes with a temperature decreasing, which precedes the spin reorientation *PT* at $T_{\text{CR}1} \approx 8$ K. The growth is accompanied by temperature hysteresis and characterizes the transition to the incommensurate phase as the first order *PT*. A similar behavior of elastic modes was observed in "pure" $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, where the presence of the transition from the collinear to the incommensurate structure in this temperature range was confirmed by neutron data.

The phase $H - T$ diagram of that compound has been constructed and analyzed for the case of $\mathbf{H} \parallel \text{C}_3$. The diagram has a complex structure and contains several phase transition lines separating different magnetic phases, typical for multi-sublattice antiferromagnets.

The fourth chapter "Piezomagnetolectric and magnetoelastic effects in the multiferroic $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ " is devoted to the study of magnetoelastic, magnetolectric and piezomagnetolectric effects in samarium ferroborate.

The results of researches in which the existence of piezoelectric response in the "non-piezoactive" configuration in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ is experimentally revealed were presented. Piezo response was observed both in the paraphase and in the magnetically ordered state of the compound.

Arguments were made in favor of the fact that the piezo response registered in the paramagnetic state in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ is related to the surface piezoelectric effect. The intensity of the effect ($e_{yy} \approx 0.14 \text{ C/m}^2$) was estimated to be an order of magnitude lower than the intensity of the volume piezoelectric effect ($e_{11} \approx 1.4 \text{ C/m}^2$).

The piezomagnetolectric (PME) effect in antiferromagnets in the "non-piezoactive" configuration was revealed and its phenomenological description was given. The manifestations of the PME effect in the $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ferroborate were studied. It was shown that the effect occurs in the monodomainized state of the crystal and is the result of the joint action of both the magnetoelectric and the magnetoelastic mechanisms.

The study of magnetic field dependences of the longitudinal sound velocity changes in the "non-piezoactive" configuration (E_y, u_{yy}) in the $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal was carried out. It was shown that at the certain value of the angle $\varphi_H = \pi/4$ the behavior of the sound velocity in the monodomainized phase is due to a purely magnetoelastic interaction. The value of the magnetoelastic bond coefficient $b \approx 1.45 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$ is estimated.

The fifth chapter "Piezoelectric and piezomagnetolectric effects in LiCoPO_4 " is dedicated to the investigation of the linear piezomagnetolectric effect and piezoelectric characteristics of the LiCoPO_4 single crystal.

For the first time, the linear piezomagnetolectric effect in antiferromagnets was experimentally found out. It was detected in the single crystal of LiCoPO_4 in experiments on acoustoelectric transformation. PME manifests itself in the form of the piezoelectric response to elastic deformation, which grows linearly with magnetic field increasing and exists only in the magnetically ordered state of the crystal. The effect was theoretically predicted more than half a century ago, but all

previous attempts to experimentally confirm its existence, including in LiCoPO_4 , have so far been unsuccessful. The intensity of the piezomagnetolectric interaction, which depends on the magnetic field, was estimated.

The piezoelectric response to the longitudinal elastic deformation parallel to the crystallographic axis a in the LiCoPO_4 single crystal in the paramagnetic phase was revealed. This may indicate the mismatch between the real crystal structure and the $Pnma$ group. Analysis of the anisotropy of its manifestation allows to refer the crystal to the pyroelectric class C_{2v} or C_2 , with the axis of symmetry of the second order, directed along the axis a .

In addition, the appearance of a new nonzero component of the tensor of the moduli of elasticity e_{yyy} was registered in the LiCoPO_4 crystal. Its appearance is probably due to different values of the sample thermal expansion coefficients and the delay line. Stresses that occur at the interface of their contact can lead to the structural first order phase transition.

Keywords: velocity of sound, elastic characteristics, magnetoelastic effects, piezoelectric effect, piezomagnetolectric effect, antiferromagnets, rare earth ferrobates, lithium orthophosphates.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Zvyagina G. A. Low-temperature magnetic phase transitions in the $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic. Part 1. Transitions induced by the magnetic field directed along the axis of the trigonal symmetry. Spontaneous transitions taking place with the changes of temperature / G. A. Zvyagina, K. R. Zhekov, I. V. Bilych, **M. P. Kolodyazhnaya**, A. A. Zvyagin, A. N. Bludov, V. A. Pashchenko, and I. A. Gudim // Low Temp. Phys. – 2016. – V. 42, №4. – P. 273 – 281.
2. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezoelectric response in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, a non-piezoactive configuration. The surface piezoelectric effect / **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. A. Gudim, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, and V. D. Fil // Low Temp. Phys. – 2017. – V. 43, №8. – P. 924 – 929.
3. Fil V. D. Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / V. D. Fil, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, K. R. Zhekov // Phys. Rev. B. – 2017. – V.96, No.18. – P. 180407(1) – 180407(4).
4. **Kolodyazhnaya M. P.** Is LiCoPO_4 a pyroelectric? / **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, N. F. Kharchenko, and V. D. Fil // Low Temp. Phys. – 2017. – V. 43, №10. – P. 1240 – 1243.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів:

5. Bilych I. V. Magnetic phase transitions in $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic / I. V. Bilych, K. R. Zhekov, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, A. A. Zvyagin, A. N. Bludov, V. A. Pashchenko, I. A. Gudim, E. V. Eremin // V International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS LTP 2014), June 2 – 6, 2014: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2014. – P.77.

6. Билыч И. В. Магнитные фазовые переходы в ферроборате $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ / И. В. Билыч, К. Р. Жеков, А. А. Звягин, **М. П. Колодяжная**, Г. А. Звягина, А. Н. Блудов, В. А. Пащенко, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців «ЕВРИКА-2014», 15 – 17 травня 2014: Тези доповідей. - Україна, Львів, 2014. – С. 110.
7. **Колодяжная М. П.** Магнитные фазовые переходы в ферроборате $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ / **М. П. Колодяжная**, И. В. Билыч, К. Р. Жеков, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, А. Н. Блудов, В. А. Пащенко, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1 – 4 грудня, 2015: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2015. – С.67
8. Bilych I. V. Magnetopiezoelectric effects in easy plane ferrobates / I. V. Bilych, K. R. Zhekov, T. N. Gaydamak, N. G. Burma, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM – 2017), July 1 – 5, 2017: Book of abstract. - Russia, Moscow, 2017. - P. 4PO-J-46.
9. **Kolodyazhnaya M. P.** The surface piezoelectric effect in Sm ferrobate / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017), May 29 – June 2, 2017: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2017. – P.75.
10. **Kolodyazhnaya M. P.** Discovery of the piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017), May 29 – June 2, 2017: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2017. – P.92.
11. Zvyagina G. Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 is detected / G. Zvyagina, I. Bilych, K. Zhekov, N. Burma, **M. Kolodyazhnaya**, I. Chupis, V. Fil // International Workshop Novel Trends in Physics of Ferroics (NTPF-2017), July 6 – 8, 2017: Book of abstract. - Russia, St.Petersburg, 2017. - P. 71.

12. **Колодяжна М. П.** Успішний пошук п'єземагнітоелектричного ефекту в LiCoPO_4 / **М. П. Колодяжна**, І. В. Білич, К. Р. Жеков, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5 – 8 грудня, 2017: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2017. – С.81.
13. **Колодяжна М. П.** Магнітоп'єзоелектричні ефекти в легкоплосинних фероборатах / **М. П. Колодяжна**, Т. М. Гайдамак, І. В. Білич, К. Р. Жеков, М. Г. Бурма, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь, І. А. Гудим // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5 – 8 грудня, 2017: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2017. – С.84.
14. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // V Ukrain.-Polish-Lithuan. Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018), September 18 – 20, 2018: Book of abstract. - Ukraine, Uzhhorod, 2018. - P. 61.
15. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezoelectric effects in samarium ferroborate / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // V Ukrainian-Polish-Lithuan Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018), September 18 – 20, 2018: Book of abstract. - Ukraine, Uzhhorod, 2018. - P. 60.
16. **Колодяжна М. П.** П'єземагнітоелектричний ефект в LiCoPO_4 / **М. П. Колодяжна**, І. В. Білич, К. Р. Жеков, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь // Міжнародна конференція "Фотоніка ОДС - 2018", 2 – 4 жовтня 2018: Тези доповідей. - Україна, Вінниця, 2018. – С.264.
17. **Kolodyazhnaya M. P.** Discovery of the piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'19), June 3 – 7, 2019: Book of abstract. - Slovakia, Košice, 2019. – P.311.

ЗМІСТ

ЗМІСТ.....	15
СПИСОК СКОРОЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, МАГНІТНІ ТА МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬ- НИХ ФЕРОБОРАТІВ ТА ЛІТІЄВИХ ОРТОФОСФАТІВ. (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	27
1.1 Мультифероїки та магнітоелектрики.....	27
1.2 Фероборати рідкісноземельних елементів $RFe_3(BO_3)_4$	29
1.2.1 Кристалічна структура та магнітні властивості кристалів $RFe_3(BO_3)_4$	29
1.2.2 Магнітоелектричні та п'єзомагнітоелектричні властивості РЗ фероборатів.....	34
1.2.3 Магнітопружні властивості фероборатів, що містять один або два типи РЗ іонів.....	38
1.3 Ортофосфат літію $LiCoPO_4$	46
1.3.1 Кристалічна та магнітна структура.....	46
1.3.2 Магнітні та магнітоелектричні властивості $LiCoPO_4$	47
Висновки до розділу 1.....	51
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	52
2.1 Метод одночасного вимірювання відносних змін швидкості та згасання звуку.....	52
2.2 «Ноніусний» метод визначення абсолютних значень швидкостей звуку в кристалах.....	54
2.3 Метод акустоелектричної трансформації.....	57
2.4 Конструкція низькотемпературної частини вимірювальної установки.....	61
2.5 Експериментальні зразки.....	63

2.5.1 Фероборати $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$	64
2.5.2 LiCoPO_4	69
РОЗДІЛ 3 МАГНІТОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОБОРАТУ	
$\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	71
3.1 Модулі пружності та п'єзоелектричний модуль феробор ату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	71
3.2 Магнітопружні ефекти в $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	75
3.2.1 Поведінка швидкостей акустичних мод і намагніченості кристалу в зовнішньому магнітному полі.....	75
3.2.2 Поведінка швидкостей акустичних мод та намагніченості кристалу при зміні температури.....	78
3.3 Неспівмірна спіральна структура.....	83
3.4 Фазова Н-Т діаграма $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{H} \parallel C_3$	87
Висновки до розділу 3.....	89
РОЗДІЛ 4 П'ЄЗОМАГНІТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТО-	
ПРУЖНІ ЕФЕКТИ В МУЛЬТИФЕРОЇКУ $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$	90
4.1 «Сприйнятливості обертання» в легкоплощинних фероборатах.....	90
4.2 Різновиди п'єзоелектричних ефектів в РЗ феробор атах.....	91
4.3 Феноменологічний опис ПМЕ в п'єзоактивній конфігурації легкоплощинних фероборатів	92
4.4 П'єзовідгук в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в неп'єзоактивній конфігурації. Поверхневий п'єзоэффект.....	95
4.4.1. Феноменологічний опис.....	95
4.4.2 Особливості поведінки п'єзовідгуку в неп'єзоактивній конфігурації при зміні температури та зовнішнього магнітного поля.....	96
4.4.3 Поверхневий п'єзоэффект.....	100
4.4.4 Особливості поведінки швидкості поздовжнього звуку в зовнішньому магнітному полі.....	105

Висновки до розділу 4.....	108
РОЗДІЛ 5 П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИЙ ТА П'ЄЗОМАГНІТО- ЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТИ В LiCoPO_4	109
5.1 Особливості проведення експерименту.....	110
5.2 П'єзомагнітоелектричний ефект.....	112
5.2.1 x - зріз, збудження поперечною хвилею ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$).....	113
5.2.2 x - зріз, збудження поздовжніх звуком ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{u} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$).....	114
5.2.3 y - зріз, збудження поперечною хвилею ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{b},$ $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$).....	115
5.2.4 y - зріз, збудження поздовжнім звуком ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{u} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$).....	117
5.2.5 z – зріз.....	117
5.3 П'єзоелектричний ефект.....	118
Висновки до розділу 5.....	121
ВИСНОВКИ.....	122
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ.....	124
ДОДАТОК А.....	135
ДОДАТОК Б.....	138

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

АЕТ - акустoeлектрична трансформація;

РЗ – рідкісноземельний;

МЕ – магнітоелектричний;

ЛП – легка площина;

ЛВ – легка вісь;

ПЕ – п'єзoeлектричний;

ПМЕ – п'єзомагнітоелектричний;

ФП – фазовий перехід;

ФЧХ – фазочастотна характеристика;

ЛЗ – лінія затримки;

q – хвильовий вектор акустичної хвилі;

u – вектор поляризації акустичної хвилі, для поперечної хвилі - перпендикулярний *q*, для повздовжньої - паралельний *q*;

v_l – фазова швидкість повздовжньої акустичної моди;

v_t – фазова швидкість поперечної акустичної моди;

C_{ik} – модулі пружності кристала;

e_{11} - п'єзoeлектричний модуль;

QL – квазіповздовжня мода пружних коливань;

QT – квазіпоперечна мода пружних коливань;

a – напрямок декартової системи координат уздовж осі другого порядку;

b – напрямок декартової системи координат перпендикулярно осям другого та третього порядку.

c – напрямок декартової системи координат уздовж осі третього або четвертого порядку;

$\Delta s/s$ – відносна швидкість акустичної хвилі;

T_N – температура Нееля;

L – вектор антиферромагнетизму;

M – намагніченість;

P – електрична поляризація;

H – вектор напруженості магнітного поля;

E – вектор напруженості електричного поля.

φ – потенціал, що вимірюється;

Φ_0 – амплітуда п'єзоелектричного відгуку;

φ_H - кут між напрямком магнітного поля H та віссю x .

ВСТУП

Актуальність теми. Останнім часом значна увага науковців приділяється пошуку і синтезу нових функціональних матеріалів із заданими властивостями та всебічному дослідженню фізичних характеристик таких сполук. Серед великої кількості новітніх матеріалів особливу увагу приділяють таким об'єктам, як мультифероїки.

Мультифероїки – матеріали, в яких одночасно присутні хоча б два з трьох параметрів порядку (магнітний, пружний чи електричний). Взаємозв'язок електричної, магнітної та пружної підсистем відкриває можливості керування властивостями кожної з них шляхом впливу на іншу.

До класу мультифероїків відноситься сімейство рідкісноземельних (РЗ) фероборатів $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, (де $R=\text{La, Nd, Sm-Ho, Y}$). Дослідження фероборатів, як і багатьох інших сполук, що містять перехідні 4f і 3d елементи, пов'язане з можливістю їх використання як робочих матеріалів у лазерній та обчислювальній техніці, прикладній магнітооптиці, магнітоакустиці. Значний магнітоелектричний ефект, який був виявлений в рідкісноземельних боратах, може знайти використання при розробці магнітоелектричних перетворювачів, елементів енергонезалежної пам'яті. Дослідження фізичних властивостей РЗ фероборатів сприяє з'ясуванню ключових питань фізики твердого тіла: природи кристалічного поля, магнітопружної та магнітоелектричної взаємодії, магнітної анізотропії, механізмів фазових переходів в f - d системах.

Актуальним є й дослідження пружних властивостей фероборатів. До цього часу систематичні дані про пружні та п'єзоелектричні константи кристалів $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ були представлені в літературі дуже скудно. До того ж, не менш важливими представляються дослідження поведінки пружних характеристик цих сполук поблизу магнітних фазових переходів, оскільки їх результати необхідні для розуміння природи мультифероелектричних ефектів в РЗ фероборатах. Особливий інтерес представляють також і

п'єзوماгнітоелектричний та магнітодіелектричний (магнітоємність) ефекти, що спостерігалися в кристалах цього класу.

Антиферомагнітні кристали з сімейства літєвих ортофосфатів зі структурою олівінів LiMPO_4 ($M - \text{Co, Ni, Mn, Fe}$), також належать до класу мультифероїків з сильним зв'язком між електричною та магнітною підсистемами.

Зокрема, в магнітовпорядкованому стані сполуки LiCoPO_4 зареєстровано великий лінійний магнітоелектричний ефект, значення коефіцієнтів якого наближуються до рекордного серед сполук перехідних 3d елементів. Наявність сильного магнітоелектричного ефекту робить цей кристал перспективним для створення високоефективних магнітоелектричних матеріалів.

Крім того, в класі антиферомагнітних кристалів, до якого належить LiCoPO_4 , більш ніж півсторіччя тому теоретично був передбачений п'єзوماгнітоелектричний ефект. Усі існуючі дотепер спроби його виявлення не мали успіху. Експериментальне підтвердження існування ефекту, безумовно, є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору, але й може відкрити нові напрямки практичного застосування LiCoPO_4 .

Приналежність LiCoPO_4 до орторомбічної сингонії на даний момент потребує уточнення. Наявність слабого феромагнетизму, виявленого при дослідженні магнітних властивостей LiCoPO_4 , може свідчити про невідповідність реальної структури кристалу групі $Pnma$. Якщо реальна група симетрії кристалу не містить центру інверсії, то в ньому допускається існування п'єзоелектричного ефекту. У зв'язку з цим, вивчення п'єзо- та п'єзوماгнітоелектричних властивостей можуть допомогти дати відповідь на питання про реальну кристалічну структуру сполуки.

Таким чином, дослідження п'єзоелектричних, п'єзوماгнітоелектричних, магнітопружних та пружних характеристик ряду кристалів, що належать до сімейств рідкісноземельних фероборатів ($\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$) та олівінів (LiCoPO_4) мають важливе

значення як для фундаментальної фізики, так і для їх можливого прикладного використання, що вказує на **актуальність** теми дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, що ввійшли до складу дисертаційної роботи, виконані у відділі магнітних і пружних властивостей твердих тіл Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем: «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні дослідження новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук» (номер держреєстрації 0112U002635, термін виконання 2012 – 2016 рр.) та «Функціональні властивості новітніх надпровідникових сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур» (номер держреєстрації 0117U002294, термін виконання 2017-2021 рр.).

Мета та задачі дослідження. Основною *метою* даної роботи є виявлення та аналіз магнітопружних, п'єзоелектричних, п'єзомагнітоелектричних ефектів в монокристалічних зразках фероборатів $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та LiCoPO_4 при низьких температурах.

Об'єкт дослідження – механізми взаємодії пружної, електричної та магнітної підсистем у монокристалах $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та LiCoPO_4 .

Предмет дослідження – процеси акустоелектричної трансформації в кристалах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ і LiCoPO_4 , а також особливості пружних властивостей фероборатів $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при низьких температурах.

Мета роботи та стан проблеми, що вивчається, визначили наступні конкретні *завдання дослідження*:

1. Дослідити та проаналізувати особливості низькотемпературної поведінки швидкості та поглинання звуку, зокрема поблизу спонтанних та індукованих зовнішнім магнітним полем фазових переходів (ФП), в феробораті бінарного складу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

2. Дослідити пружні, п'єзоелектричні та п'єземагнітоелектричні властивості $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$ при низьких температурах.

3. Провести експерименти з акустоелектричної трансформації (АЕТ) в монокристалі LiCoPO_4 , націлені на виявлення лінійного п'єземагнітоелектричного ефекту в антиферомагнетиках.

Методи дослідження. Всі експериментальні дослідження, результати яких представлені в дисертаційній роботі, було виконано на установці, побудованій на основі мостової схеми, яка працює в імпульсному режимі на частотах ~ 55 МГц. Установка дозволяє з високою точністю вимірювати абсолютні значення швидкостей звуку в кристалах; проводити одночасні вимірювання змін швидкості та поглинання звукових хвиль, що розповсюджуються в кристалі; вимірювати зміни діелектричної проникності кристалів та проводити експерименти з акустоелектричної трансформації. Залежності вказаних характеристик досліджуваних сполук від температури (в діапазоні 1,7-300 К) та від зовнішнього магнітного поля (до 5 Тл) реєструються в режимі реального часу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

За допомогою акустичних досліджень **виявлено нові** фазові переходи в магнітній підсистемі фероборату з двома типами рідкісноземельних іонів $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$. **Встановлено**, що спонтанна та індукована магнітним полем ($\mathbf{H} // \mathbf{c}$) перебудова магнітної структури проходить шляхом двох ФП. **Вперше** побудовано фазову $H - T$ діаграму сполуки $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4, (\mathbf{H} // \mathbf{c})$, складна структура якої характеризує кристал як багатопідгратковий антиферомагнетик.

Вперше виявлено п'єземагнітоелектричний ефект в антиферомагнетиках в «неп'єзоактивній» конфігурації та дано його феноменологічний опис. Досліджено прояви ефекту в феробораті самарію та визначено константу магнітопружної взаємодії.

Вперше зареєстровано поверхневий п'єзоелектричний ефект в $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Встановлено величину ефекту, яка виявилася на порядок меншою, ніж величина об'ємного п'єзоелектричного ефекту.

Вперше експериментально виявлено лінійний п'єземагнітоелектричний ефект в антиферромагнетиках. Його зареєстровано в монокристалі LiCoPO_4 за допомогою методики акустоелектричної трансформації. Ефект був передбачений теоретично більш, ніж півсторіччя тому, але всі попередні спроби експериментального підтвердження його існування, зокрема і в LiCoPO_4 , до цього часу були безуспішними.

В парамагнітній фазі монокристала LiCoPO_4 **виявлено** п'єзоелектричний ефект, заборонений операціями симетрії, які визначені на сьогодні для цього кристала. Виходячи з анізотропії виявленої п'єзоелектричної властивості зроблено висновок, що кристал належить до одного з піроелектричних класів - C_{2v} або C_2 .

Наукове та практичне значення отриманих результатів. Отримані в дисертаційній роботі результати носять фундаментальний характер і поширюють уявлення про природу магнітопружних, п'єзоелектричних та п'єземагнітоелектричних ефектів в мультифероїках з сильним зв'язком між магнітною, електричною та пружною підсистемами. Інформація про значення швидкостей звуку, модулі пружності та п'єзоелектричні модулі фероборату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ може бути використана як довідкова. Встановлені особливості п'єзо- та п'єземагнітоелектричних характеристик досліджуваних феробратів та LiCoPO_4 вказують на перспективність прикладного використання досліджуваних кристалів.

Особистий внесок здобувача. Результати досліджень дисертаційної роботи, опубліковані в статтях [1-4], були отримані автором особисто або за його безпосередньої участі. Дисертант приймала активну участь в підготовці зразків для досліджень, проведенні експериментів, обробці експериментальних даних. Аналіз отриманих результатів та їх інтерпретація, написання статей здійснювалося спільно з керівником та співавторами.

Основні результати було представлено особисто здобувачем у вигляді доповідей на наукових семінарах, радах та конференціях. Таким чином, особистий внесок дисертанта є **визначальним**.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на міжнародних та вітчизняних конференціях:

- International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS LTP 2014) (Ukraine, Kharkiv, June 2 – 6, 2014).

- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців «ЕВРИКА-2014» (Україна, Львів, 15 – 17 травня 2014).

- XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Україна, Харків, 1 – 4 грудня, 2015).

- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017) (Russia, Moscow, July 1 – 5, 2017).

- VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017) (Ukraine, Kharkiv, May 29 – June 2, 2017).

- International Workshop Novel Trends in Physics of Ferroics (NTPF-2017), (Russia, St.Petersburg, July 6 – 8, 2017).

- XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Україна, Харків, 5 – 8 грудня, 2017).

- V Ukrain.-Polish-Lithuan. Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018) (Ukraine, Uzhhorod, September 18 – 20, 2018).

- Міжнародна конференція "Фотоніка ОДС - 2018" (Україна, Вінниця, 2 – 4 жовтня 2018).

- 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'19) (Slovakia, Košice, June 3 – 7, 2019).

Публікації. Основні результати дисертації викладено в 4 статтях [1-4], які опубліковано у провідних фахових виданнях та 13 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних і вітчизняних конференцій [5-17].

Структура дисертації. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел з 84 найменувань та двох додатків. Загальний обсяг дисертації складає 138 сторінок. Робота містить 3 таблиці і 53 рисунки.

РОЗДІЛ 1. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, МАГНІТНІ ТА МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ФЕРОБОРАТІВ ТА ЛІТІЄВИХ ОРТОФОСФАТІВ. (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Мультифероїки та магнітоелектрики

Ідея про існування магнітоелектричного (МЕ) ефекту, тобто про індуковану електричним полем намагніченість (M) та індуковану магнітним полем поляризацію (P), була висловлена П'єром Кюрі [18]. Ним було показано, що в кристалах з певною симетрією можуть одночасно існувати магнітне і електричне впорядкування.

Надалі ця ідея знайшла відображення в роботах А. С. Богуславського, П. Дебая, Л. Нееля. Б. Телегеном була запропонована ідея композиційного магнітоелектричного середовища у вигляді суспензії, в якій плавають намагнічені частинки, зчеплені шматочками електрету. Однак аж до середини ХХ ст. Магнітоелектричні матеріали ні у формі композитів, ні у вигляді однофазних середовищ не були створені.

У 1956 р. Л. Д. Ландау і Є. М. Ліфшиц [19] конкретизували поняття магнітоелектричних матеріалів: так стали називатися середовища, симетрія яких допускає існування лінійного магнітоелектричного ефекту, тобто виникнення електричної поляризації, пропорційної магнітному полю чи намагніченості, пропорційної електричному полю (зворотний МЕ - ефект).

В. О. Дзялошинський [20] у 1959 р. теоретично передбачив існування МЕ ефекту в Cr_2O_3 , і через рік Д. Н. Астров зафіксував намагніченість, наведену електричним полем. Пізніше Ст. Фоленом, Р. Радо та Е. Сталдером було виміряно електричну поляризацію, наведену магнітним полем, в кристалі Cr_2O_3 .

У 1958 році групою ленінградських фізиків на чолі з Г. А. Смоленським у Фізико-Технічному інституті імені А. Ф. Іоффе був синтезований ряд сегнетомагнетиків (середовища, в яких співіснують два

види впорядкування: магнітне та сегнетоелектричне) зі структурою перовскіту і значним вмістом іонів заліза [21]. В даний час сегнетомагнетики все частіше називають мультифероїками. Термін «мультифероїки» запропонував у 1990-х роках Н. Schmid, для матеріалів, що мають одночасно принаймні два з трьох параметрів порядку - магнітного, електричного та пружного [22], (Рис. 1.1).

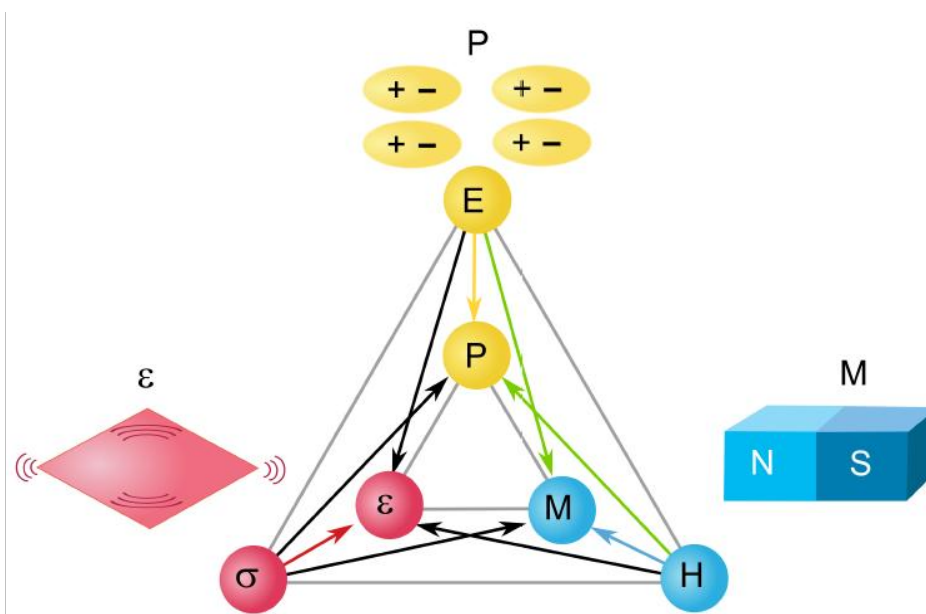


Рис. 1.1 Взаємозв'язок між електричними (поляризація P та електричне поле E), магнітними (намагніченість M і магнітне поле H) та пружними властивостями (деформація ε та напруження σ) - їх зв'язок і взаємний контроль в мультифероїках (рисунок взято з роботи [23]).

Мультифероїки з магнітоіндукованою поляризацією називаються мультифероїками другого типу, на відміну від мультифероїків першого типу, що історично передували їм, у яких температура сегнетоелектричного впорядкування перевищує температуру магнітного [24].

В дисертаційній роботі будуть розглянуті магнітопружні, п'єзоелектричні та магнітоп'єзоелектричні властивості деяких монокристалів, що належать до сімейств рідкісноземельних (PЗ) фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$, ($R=La, Nd, Sm-Ho$ PЗ іони і Y) і літєвих ортофосфатів $LiMPO_4$ ($M - Co, Ni, Fe$) зі структурою олівінів. Кристали обох сімейств – антиферомагнетики, в

яких був зареєстрований магнітоелектричний ефект, тобто, згідно з наведеною вище класифікацією, вони можуть бути віднесені до мультифероїків 2 типу.

1.2 Фероборати рідкісноземельних елементів $RFe_3(BO_3)_4$

1.2.1 Кристалічна структура та магнітні властивості кристалів $RFe_3(BO_3)_4$

Сполуки рідкісноземельних (РЗ) фероборатів з загальною формулою $RFe_3(BO_3)_4$, (де $R=La, Nd, Sm-Ho$ рідкісноземельні іони та Y) при високих температурах ізоструктурні природному мінералу хантиту - $CaMg_3(CO_3)_4$ і кристалізуються в тригональну структуру (просторова група симетрії $D_3^7(R32)$ [25], [26]¹, (Рис. 1.2).

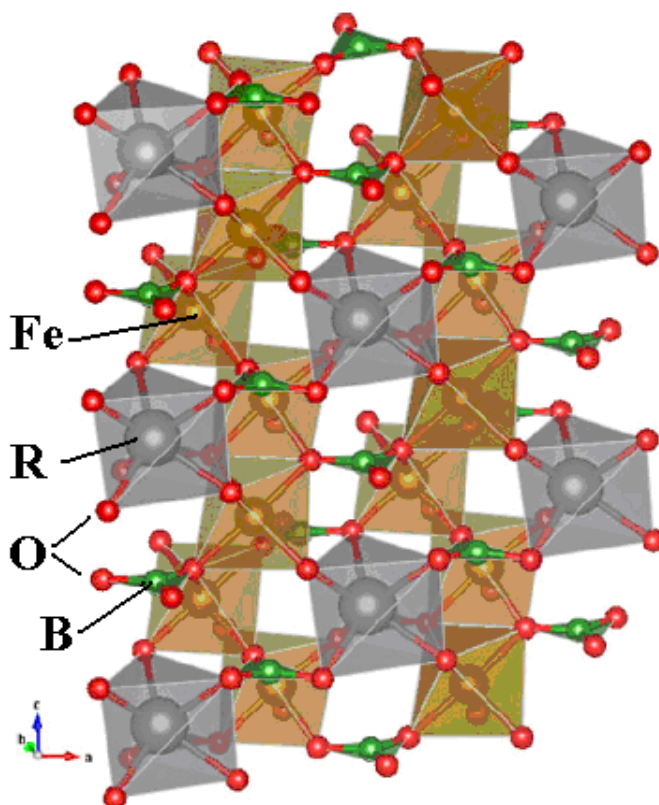


Рис. 1.2 Кристалічна структура фероборатів. Рисунок взятий з [30].

Іони заліза оточені шістьма іонами кисню O, що формують злегка викривлений октаедр. Кожен з октаедрів має два спільних ребра з сусідніми

¹ Основні властивості фероборатів описані в оглядових статтях [25], [26].

по осі c октаедрами, формуючи, таким чином, гелікоїдальний ланцюжок вздовж осі c . Рідкісноземельний елемент R укладений в трохи скручену призму з трикутною основою, сформовану шістьма іонами кисню, які також належать трьом гелікоїдальним ланцюжкам, утвореним сполученими по ребру октаедрами FeO_6 . Ці ланцюжки, спрямовані вздовж тригональної осі c , є основним елементом структури. Крім того, гелікоїдальні ланцюжки пов'язані один з одним за допомогою бор-кисневих трикутників $B-O_3$.

У сполуках, що містять РЗ іон з великим іонним радіусом ($R = Sm, Nd, Pr, Ce, La$) ця структура зберігається до самих низьких температур, тоді як в сполуках з меншим іонним радіусом ($R = Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu$) відбувається структурний фазовий перехід (ФП), причому його температура T_S зростає із зменшенням іонного радіуса, (Таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

Основні властивості РЗ фероборатів. R — тип рідкоземельного іона, T_S — температура структурного переходу $R32 \rightarrow P3_121$, T_N — температура антиферромагнітного впорядкування. T_{sr} — температура спінової переорієнтації, горизонтальні і вертикальні стрілки позначають легкплощинну та легковісну анізотропії відповідно, Δ — зеєманівське розщеплення рівнів в основному стані. Дані запозичені з роботи [26].

R	$R_{ion},$ А	$T_S,$ К	$T_N,$ К	$\Delta,$ $см^{-1}$	анізотропія $g_{ }/g_{\perp}, T_{sr}$
Pr	0,99	—	32		↑
Nd	0,98	—	31	8,8	→ 1,4/2,4
Sm		—	31		→
Eu	0,95	88	34		→
Gd	0,94	174	37	6,9	↑→ 10 К
Tb	0,92	241	41	32	↑ 18/0
Dy	0,91	340	39	16,7	↑ 15/7
Ho	0,89	427	39		↑→ 5 К
Er		450?	39	7,3	→ 1,3/9
Y	0,89	445	38		—

Наслідками структурного фазового переходу є:

- зміна просторової групи симетрії $R32 \rightarrow P3_121$ без зміни кристалографічної групи,
- втрата деяких просторових трансляцій,
- зміна об'єму елементарної кристалічної комірки; нижче T_S елементарна комірка містить три формульні одиниці.

Структурний фазовий перехід в рідкісноземельних фероборатах супроводжується аномаліями діелектричних властивостей, коефіцієнта термічного розширення, магнітної сприйнятливості (Рис. 1.3), магнітоелектричних та пружних властивостей [25, 26].

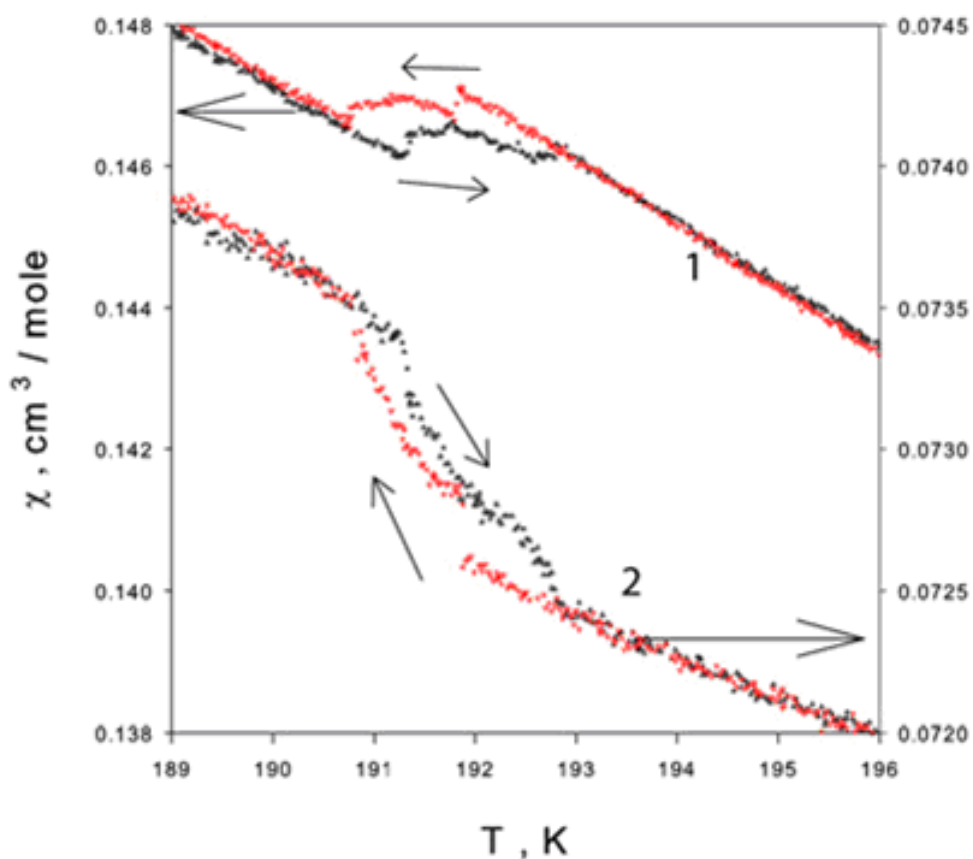


Рис. 1.3 Температурна залежність магнітної сприйнятливості $TbFe_3(BO_3)_4$ в околиці структурного переходу [27].

Наряду зі структурним фазовим переходом, фероборати зазнають фазовий перехід II роду – антиферромагнітне (АФМ) впорядкування, яке вперше було зареєстровано для серії порошкових зразків сполук $RFe_3(BO_3)_4$

(R = Y, La – Nd, Sm – Ho) [28]. Значення температури Неєля T_N були встановлені за особливостями на температурних залежностях теплоємності та магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ [28]. В роботі [28] представлена кореляція між величиною іонного радіуса іона R^{3+} та температурою Неєля T_N (Рис. 1.4).

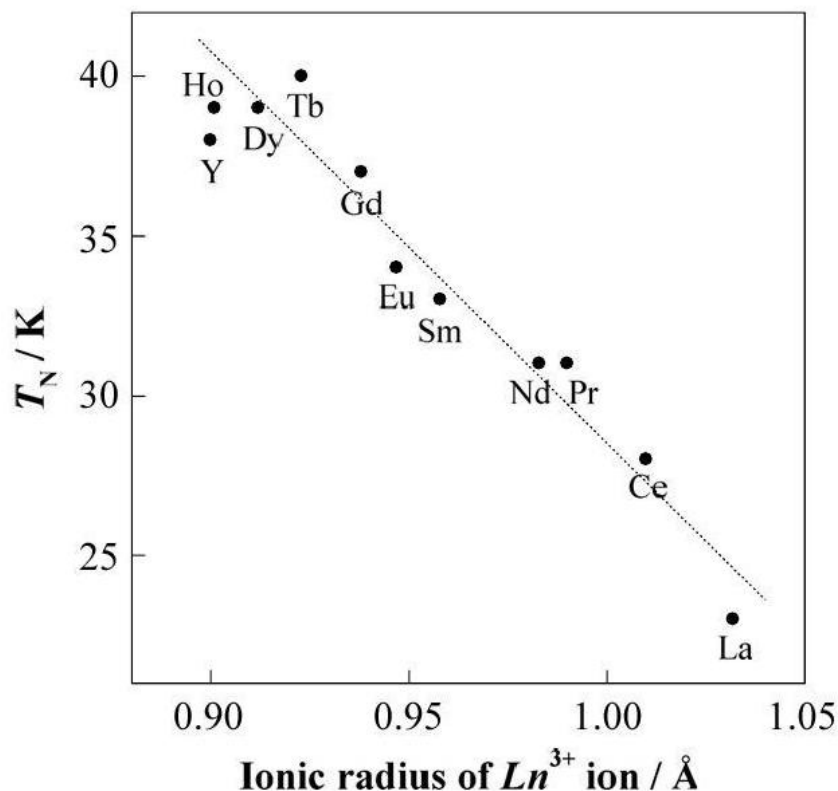


Рис. 1.4 Залежність температури Неєля від іонного радіуса РЗ іона [28].

В фероборатах $RFe_3(BO_3)_4$ присутні дві магнітні підсистеми: підсистема іонів заліза та підсистема рідкісноземельних іонів. Перша є квазіодномірною та антиферомагнітно впорядковується при температурі Неєля $T_N = 30 - 40$ К. Впорядкування рідкісноземельної підсистеми, ймовірно, носить індукований з боку підсистеми заліза характер, оскільки обмін між рідкісноземельними іонами здійснюється шляхом R–O–B–O–R, з іншого боку, існує більш прямий шлях обміну - Fe–O–R. В результаті обмінне поле, що діє на R-іони з боку підсистеми заліза, виявляється домінуючим, та визначає магнітне впорядкування в рідкісноземельній підсистемі. На це вказують і близькі значення температур Неєля фероборатів з різними рідкісноземельними іонами.

Нейтронні дослідження показали, що впорядкування у рідкісноземельній підсистемі з'являється одночасно з упорядкуванням підсистеми заліза. Тип рідкісноземельного іона визначає орієнтацію магнітних моментів іонів Fe^{3+} . Вони можуть бути антиферромагнітно впорядковані або вздовж тригональної осі c ($R = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Ho}$) – легковісна (ЛВ) структура, або лежати в площині ab ($R = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Sm}$) – легкоплощинна структура (ЛП), (Рис. 1.5) [29].

У фероборатах гадолінію та гольмію при зниженні температури спостерігається спонтанна спінова переорієнтація магнітних моментів заліза від легковісної до легкоплощинної магнітної конфігурації, (Таблиця 1.1, Рис. 1.5).

Також, в сполуках з неодимом і гольмієм зареєстровано спонтанні спін-реорієнтаційні ФП в спіральну (неспівмірну) магнітну фазу при температурах $T_{IC} \approx 13 \text{ K}$ [30] та $T_{IC} \approx 19 \text{ K}$ [31] відповідно.

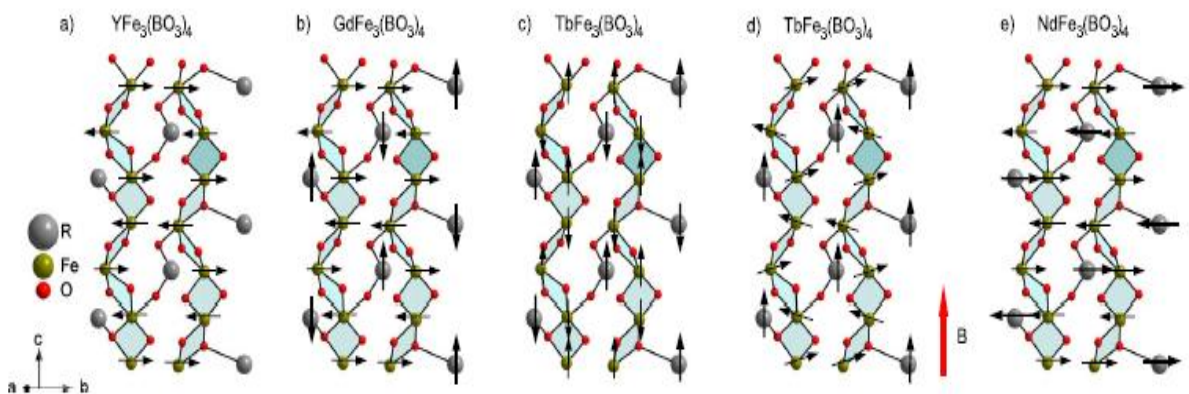


Рис. 1.5 Різноманітність магнітних структур кристалів $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [29]: (a) $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ нижче T_N , (b) $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в діапазоні $T_{SR} < T < T_N$, (c) $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ нижче T_N при $B < 3.5 \text{ Тл}$, також $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T < T_{SR}$, (d) $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в спін-флор-стані при $T = 2 \text{ K}$ та прикладених полях $B > 3.5 \text{ Тл}$. На (e) зображена структура спінів в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_{IC} < T < T_N$. На всіх схемах показано тільки по два ланцюжки Fe , а іони B для ясності не показані.

Крім того, в фероборатах Tb , Gd і Dy існує індукований магнітним полем фазовий перехід першого роду при напрямку зовнішнього магнітного

поля вздовж осі c та низькій температурі: антиферромагнітно-орієнтовані моменти Fe зазнають спін-флоп ФП з легковісного стану в легкоплосинний з орієнтацією в площині ab . У випадку фероборату Tb цей ФП супроводжується реорганізацією моментів Tb з антипаралельного розташування в паралельне (вставку на Рис. 1.6), [27] (Рис. 1.6).

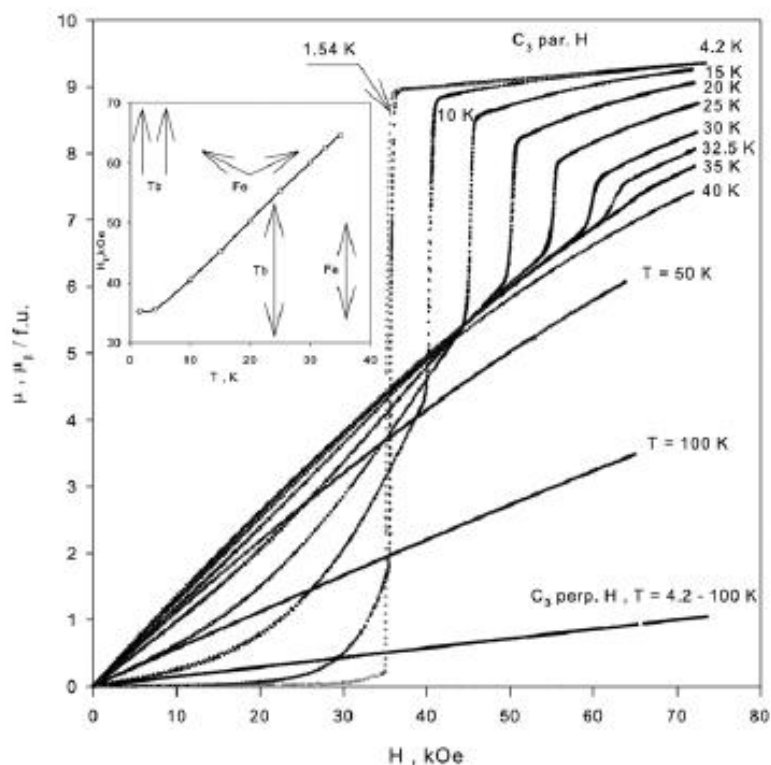


Рис. 1.6 Крива намагнічування вздовж осі c , яка ілюструє спін-флоп перехід в $TbFe_3(BO_3)_4$ [27]. На вставці - фазова H - T діаграма.

1.2.2 Магнітоелектричні та п'єзомагнітоелектричні властивості РЗ фероборатів

Особливої уваги заслуговують дослідження електричної поляризації в фероборатах.

Електрична поляризація спонтанним чином виникає у фероборатах, що мають ЛП магнітну конфігурацію, а індукована магнітним полем — як в ЛП, так і в ЛВ сполуках [26].

Для фероборату гадолінію з ізотропним s -іоном при $T < T_N$ величина електричної поляризації була невеликою і близькою до спостережуваної в

$\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Для легкоплощинних фероборатів неодиму та самарію електрична поляризація, що виникає в магнітних полях, мала максимальну для фероборатів величину і досягала значення ~ 500 мкКл/м² [26]. Менших, але все ж значних величин порядку десятків мкКл/м², досягала електрична поляризація для іонів Eu і Ho (при $T > 5$ К), що також мають анізотропію типу легка площина.

В деяких сполуках $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ поляризація спостерігалася і за відсутності магнітного поля (Рис. 1.7): у випадку $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ величина спонтанної поляризації складала 60 мкКл/м² при температурі 5 К, а для $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – 75 мкКл/м² [26].

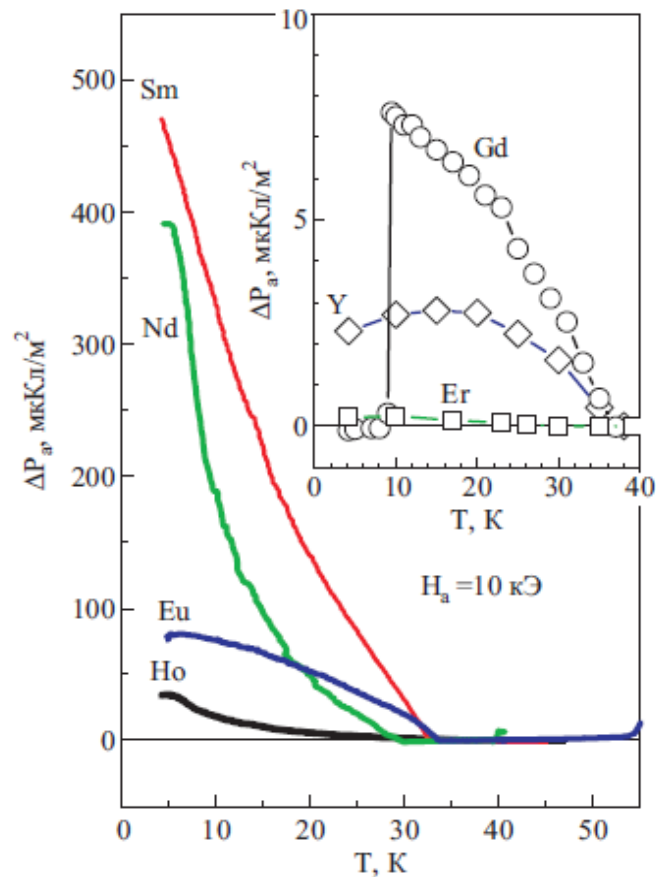


Рис. 1.7 Температурні залежності поляризації вздовж осі a для легкоплощинних фероборатів $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Ho}$). На вставці наведено залежності для фероборатів з $R = \text{Er}, \text{Gd}$ в у порівнянні з фероборатом ітрію [26].

У випадку легковісних фероборатів ($R = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}$) спостерігалася тільки індукована зовнішнім магнітним полем електрична поляризація (Рис. 1.8).

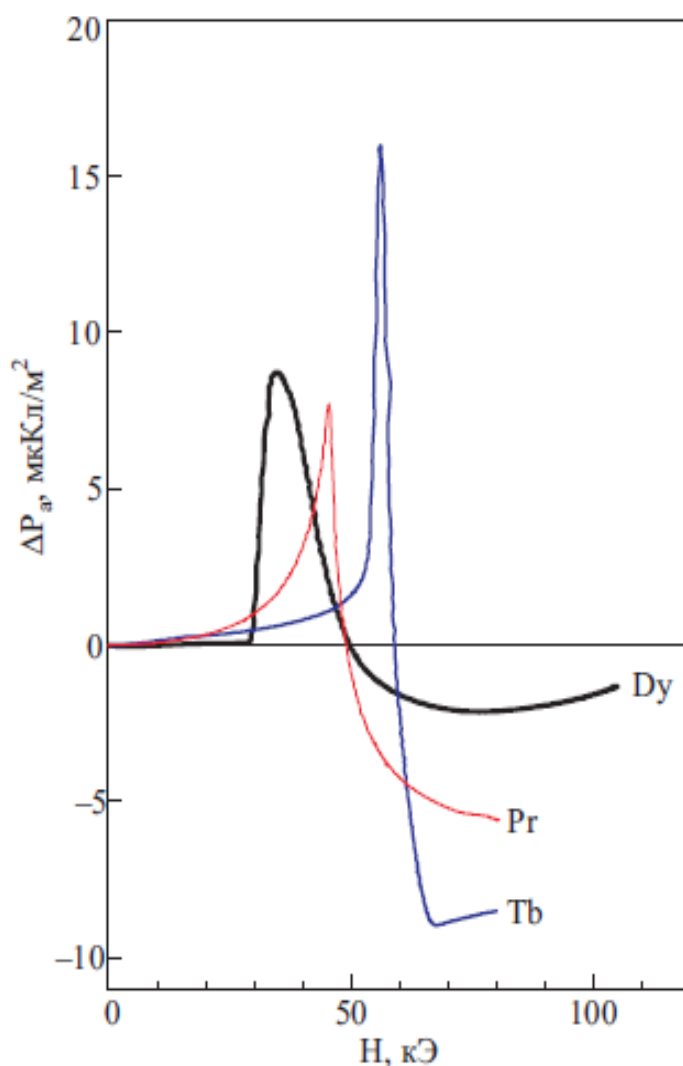


Рис. 1.8 Залежності електричної поляризації вздовж осі a від магнітного поля, прикладеного вздовж осі c , кристалів фероборатів Dy , Pr і Tb при температурі $4,2 \text{ K}$, [26].

Оскільки фероборати - речовини з сильним магнітоелектричним зв'язком, в них спостерігаються магнітоелектричні ефекти. Монокристал $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ є одним з представників сімейства фероборатів, магнітоелектричні властивості якого були достатньо добре вивчені.

У кристалі був виявлений гігантський магнітодіелектричний ефект на частотах до 1 МГц , пов'язаний із зростанням ($\sim 300 \%$) діелектричної

проникності при зниженні температури до 4.2 К та сильним впливом на нього магнітного поля ~ 5 кЭ, прикладеному в базисній площині ab [33], (Рис. 1.9). Цей ефект спостерігався і при дослідженні діелектричної проникності $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в діапазоні частот 53 – 55 МГц, (Рис. 1.10б), [34].

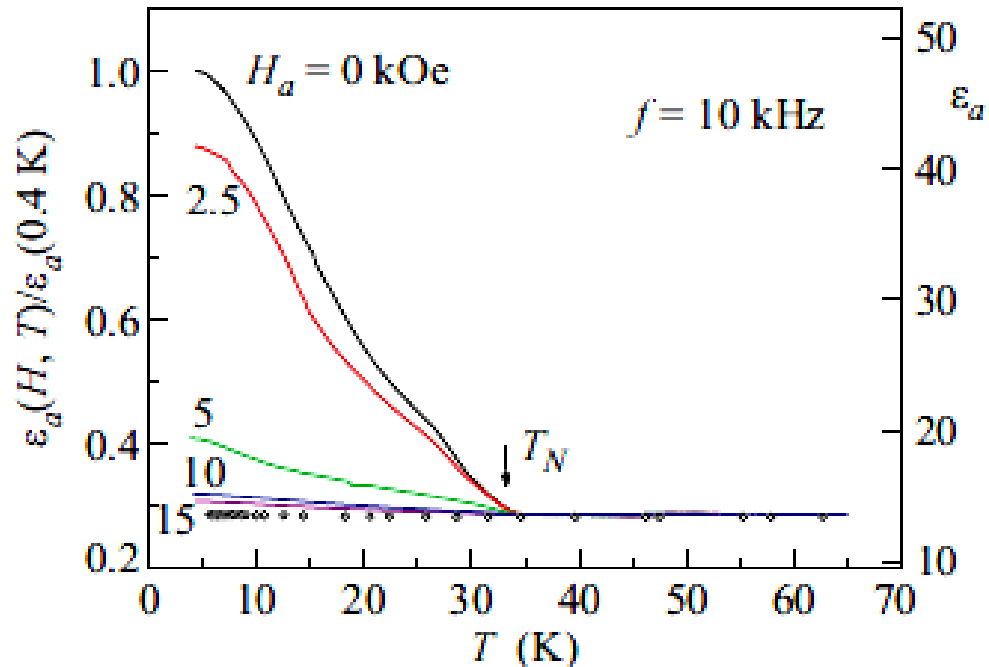


Рис. 1.9 Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності ϵ_a вздовж осі a кристала $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (на частоті 10 кГц) при різних значеннях магнітного поля $\mathbf{H}||\mathbf{a}$ – осі (суцільні лінії). Точки відповідають субміліметровим квазіоптичним даним на частоті 400 ГГц при $H = 0$. Ліва шкала відповідає нормованій радіочастотній проникності, а права – абсолютним значенням радіочастотної і субміліметрової ϵ_a [33].

У роботі [34] вперше був виявлений гігантський п'єзомагнітоелектричний (ПМЕ) ефект. Ефект був зареєстрований при вивченні впливу антиферомагнітного впорядкування на п'єзоелектричні властивості $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Він характеризується більш ніж двократним ростом ефективного п'єзомодуля e_{11} в антиферомагнітній фазі (Рис. 1.10,а) та пригніченням цього росту порівняно невеликим магнітним полем. Автори пов'язують виникнення ПМЕ ефекту з перенормуванням п'єзоелектричного (ПЕ) відгуку в результаті спільної дії магнітоелектричного та

магнітопружного механізмів. Пізніше цією ж групою дослідників ПМЕ ефект спостерігався в фероборатах неодиму і гольмію [35,36].

В РЗ фероборатах ПМЕ ефект, на відміну від класичного п'єзоелектричного ефекту, існуючого лише в п'єзоактивних напрямках, і обумовленого симетрією кристалу, можливий тільки в магнітовпорядкованій фазі, в якій симетрійні обмеження знімаються. Тому, цікавим завданням є пошук ПМЕ ефекту в інших кристалографічних (наприклад, «неп'єзоактивних») напрямках у сполуках РЗ фероборатів.

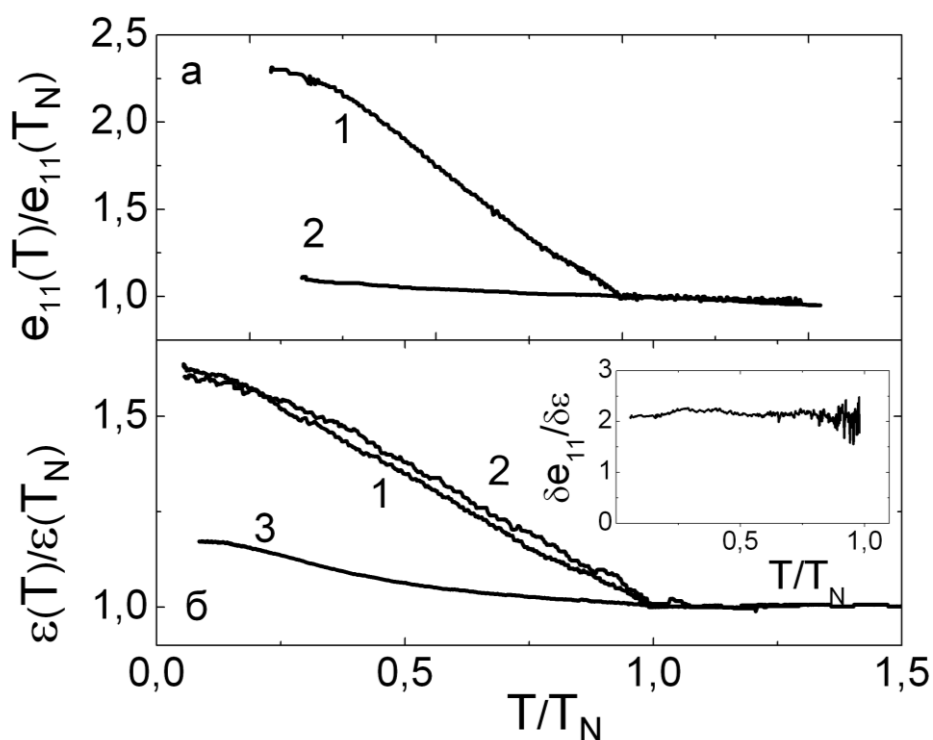


Рис. 1.10 Температурні варіації електричних параметрів в фероборатах у магнітовпорядкованій фазі. а) зміни п'єзомодуля в самарієвому (1) та неодимовому (2) фероборатах ($H = 0$). б) зміни діелектричної проникності в $SmFe_3(BO_3)_4$: 1) $\mathbf{E} \parallel x$, $H = 0$, 2) $\mathbf{E} \parallel y$, $H = 0$, 3) $\mathbf{E} \parallel x$, $H = 2.5$ Тл, $\mathbf{H} \parallel [110]$. Вставка: температурна поведінка співвідношення відносних змін п'єзомодуля та діелектричної проникності ($H = 0$) [34].

1.2.3 Магнітопружні властивості фероборатів, що містять один або два типи РЗ іонів

Оскільки для мультифероїків, до яких належать дані сполуки, характерна тісна кореляція магнітних та електричних властивостей з пружними, авторами [37] були проведені акустичні дослідження магнітопружних характеристик ряду монокристалів $RFe_3(BO_3)_4$ з різними РЗ іонами.

Виявилося, що акустичний метод дозволяє надійно визначити температуру і тип не тільки структурних фазових переходів, а ще і фазових переходів в магнітній підсистемі $RFe_3(BO_3)_4$, як спонтанних, так і індукованих зовнішнім магнітним полем. Вид особливостей в поведінці швидкості звуку поблизу фазових переходів залежить від типу РЗ іону, що входить до складу фероборату.

У фероборатах з ЛВ анізотропією [38], спонтанний фазовий перехід магнітної підсистеми в АФМ впорядкований стан на температурних залежностях зміни швидкості звуку проявляється у вигляді слабкої аномалії типу зламу, (Рис. 1.11).

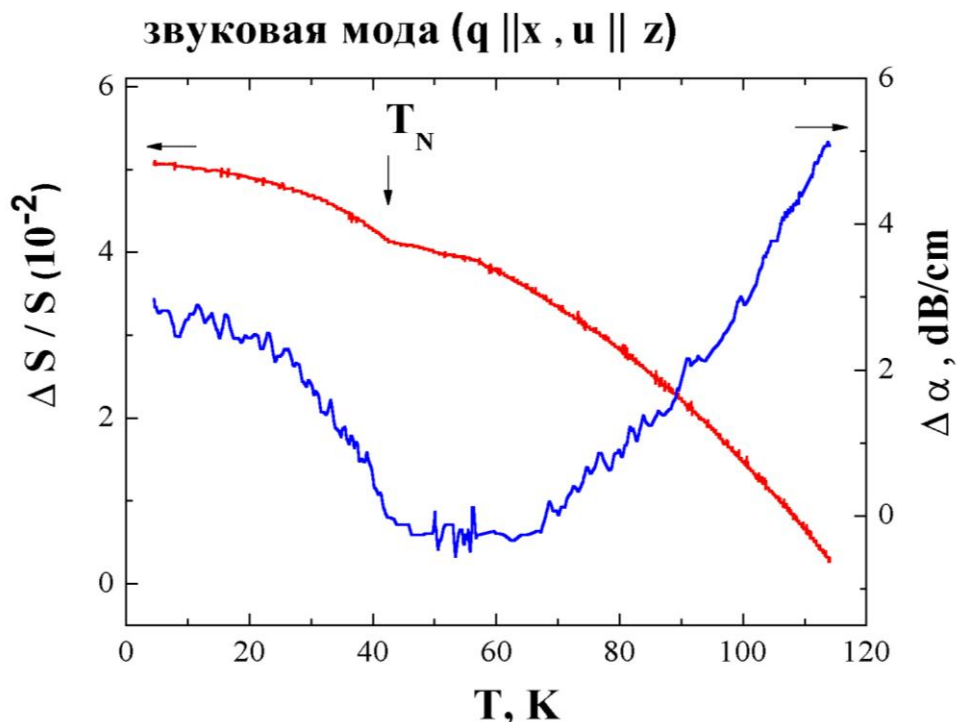


Рис. 1.11 Температурна залежність поведінки швидкості і поглинання звукової хвилі ($q \parallel x, u \parallel z$) [38].

В той же час, магнітоіндукований спін-переорієнтаційний фазовий перехід супроводжується значними аномаліями акустичних характеристик - стрибками у швидкості звуку і максимумами в поглинанні. Гістерезис, що супроводжує особливості акустичних характеристик, вказує на те, що спінова переорієнтація проходить по типу фазового переходу першого роду (Рис. 1.12).

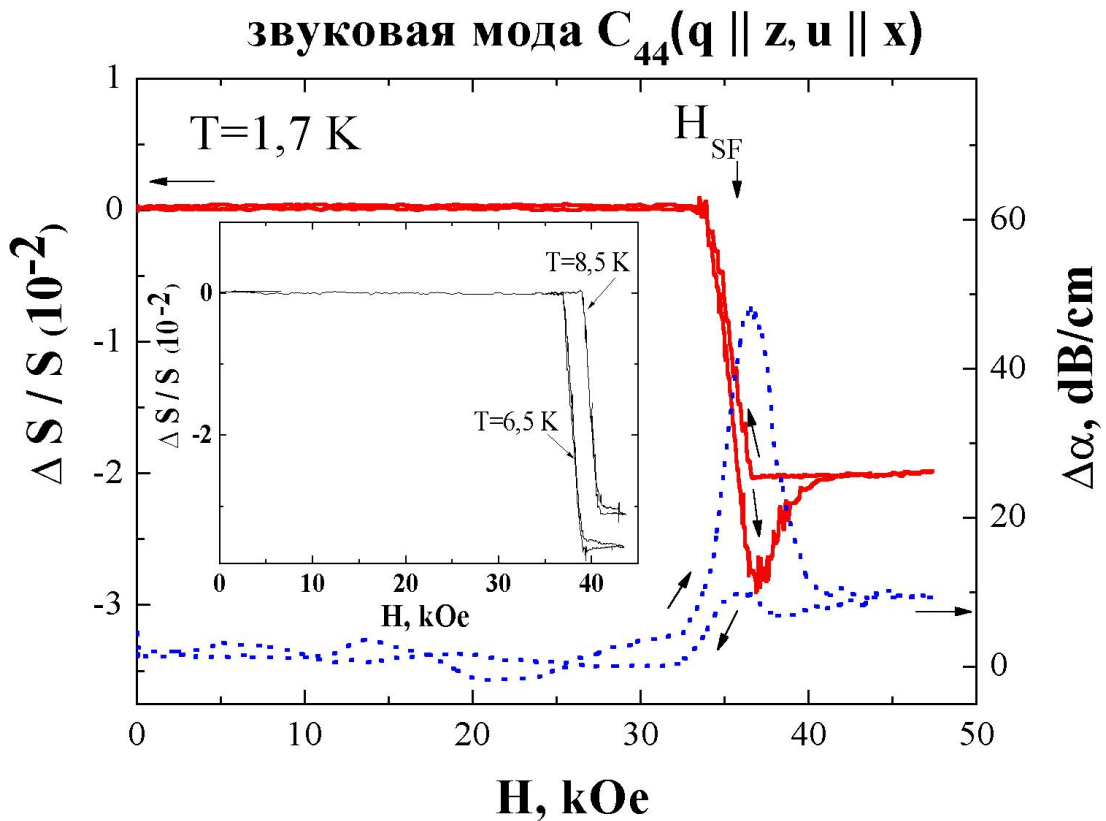


Рис. 1.12 Магнітопольова залежність швидкості (суцільні криві) і поглинання (пунктир) звукової хвилі ($q \parallel z, u \parallel x$) при температурі 1,7 К. На вставці - магнітопольова залежність швидкості цієї звукової моди при температурах 6,5 К та 8,5 К. [38].

Для кристалів з легкоплощинним типом анізотропії [39], в поведінці швидкості звуку спостерігаються яскраво виражені особливості поблизу як спонтанних, так і магнітоіндукованих ФП.

При переході в магнітовпорядкований АФМ стан швидкості звукових мод суттєво пом'якшуються при зниженні температури, (Рис. 1.13).

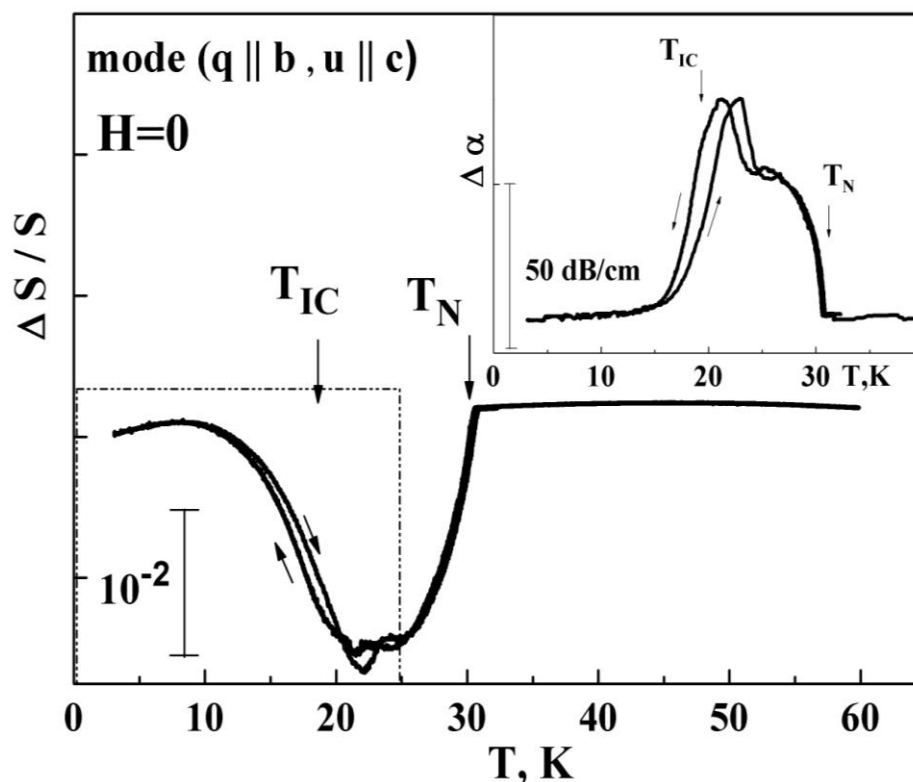


Рис. 1.13 Температурна залежність поведінки швидкості поперечної акустичної моди $NdFe_3(BO_3)_4$ [39]

При індукованих магнітним полем фазових переходах типу спін-флоп в поведінці швидкості звуку спостерігаються стрибки, (Рис. 1.14).

Спонтанні та індуковані полем фазові переходи в випадку ЛП фероборатів супроводжуються вираженими аномаліями в поглинанні звуку, (див. Рис. 1.13, Рис. 1.14).

Така висока чутливість пружних модулів РЗ фероборатів до реалізації в них фазових переходів магнітної природи допомогла проаналізувати механізми вже відомих і виявити нові ФП в $NdFe_3(BO_3)_4$ [39], а також у бінарних сполуках заміщених фероборатів типу $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ (де $x = 0,25, 0,4$) [40, 41].

У цих сполуках були зареєстровані значні зміни магнітних властивостей порівняно з «чистими» фероборатами $NdFe_3(BO_3)_4$ і $DyFe_3(BO_3)_4$, обумовлені конкуруючими обмінними взаємодіями іонів Nd^{3+} та Dy^{3+} . При $T < T_N \approx 31$ К в $NdFe_3(BO_3)_4$ магнітні моменти Nd та Fe-підсистем лежать в базисній площині ab [42], а фероборат $DyFe_3(BO_3)_4$ при

$T < T_N \approx 39$ К має орієнтацію магнітних моментів Dy та Fe вздовж тригональної осі c і проявляє спін-флоп перехід при $H//c$ [43].

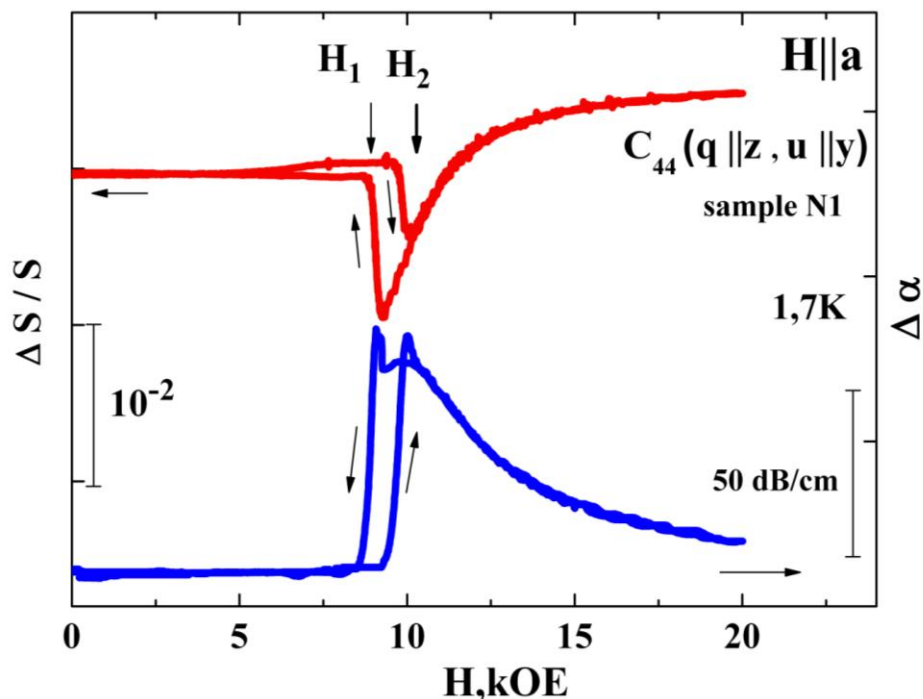


Рис. 1.14 Магнітопольова залежність поведінки швидкості та поглинання акустичної моди C_{44} ($q \parallel c$, $u \parallel a$) при температурі 1,7 К в магнітному полі $H \parallel a$, [39].

В результаті конкуренції різних вкладів від іонів Nd^{3+} та Dy^{3+} в магнітну анізотропію заміщених фероборатів $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0, 0,1, 0,25, 0,4$) з'явилася можливість реалізації спонтанних та індукованих магнітним полем переходів, що супроводжуються зміною орієнтації магнітних векторів від легкоплощинної до легковісної магнітної конфігурації.

Перша робота, яка продемонструвала можливості керування вкладами РЗ та залізної підсистем в заміщеному феробораті $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$, була опублікована А. М. Кадомцевою з співавторами [44]. В цій сполуці були виявлені аномалії в температурній поведінці магнітної сприйнятливості при $T_N = 32$ К та $T_R = 25$ К, які пов'язувалися авторами з переходом кристалу в антиферромагнітний ЛП стан та спін-переорієнтаційним переходом (з ЛП в ЛВ стан) відповідно.

Однак у роботі [40], в якій проводилися дослідження магнітопружних властивостей $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, доведено, що особливості перебудови його магнітної структури не зводяться до простої суперпозиції особливостей, характерних для незалежних підсистем $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$. В цьому кристалі були виявлені нові фазові переходи як при зміні температури, так і в зовнішньому магнітному полі, орієнтованому вздовж осі симетрії C_3 . Автори показали, що спінова переорієнтація ЛП -- ЛВ в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ відбувається шляхом двох фазових перетворень при $T_{\text{CR1}} \approx 25$ К та $T_{\text{CR2}} \approx 16$ К (Рис. 1.15): спочатку в деяку проміжну (слабонеколінеарну [45]) фазу і тільки потім - у легкоплощинну.

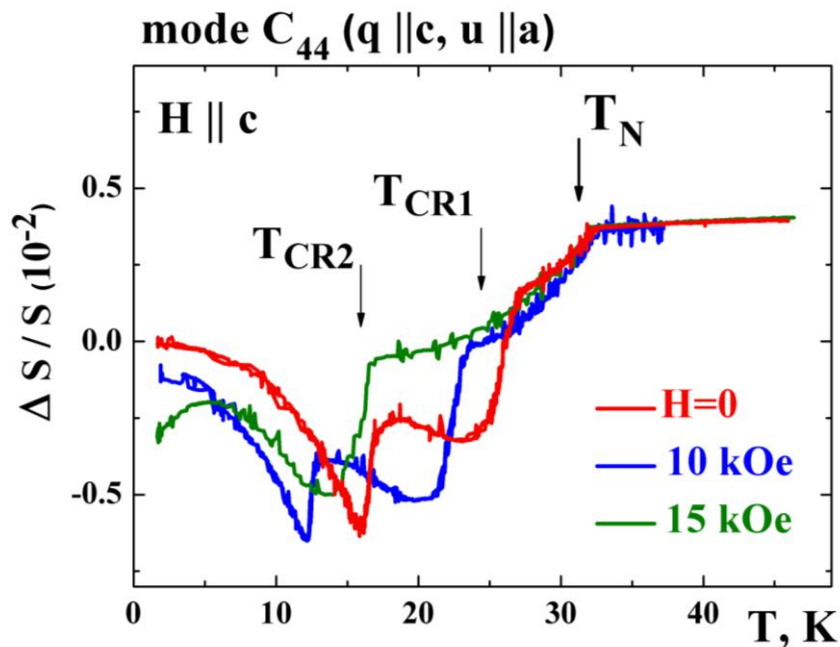


Рис. 1.15 Температурні залежності поведінки швидкості акустичної C_{44} -моди ($q \parallel c, u \parallel a$) при $H = 0$ та в зовнішньому магнітному полі 10 кЕ та 15 кЕ, прикладеному вздовж тригональної осі, [40].

За результатами проведених в роботі [40] досліджень, авторами був побудований низькотемпературний фрагмент фазової $H - T$ діаграми ($H \parallel C_3$) і показано, що для неї характерна наявність декількох ліній фазових переходів (Рис. 1.16) і, відповідно, декількох магнітних фаз.

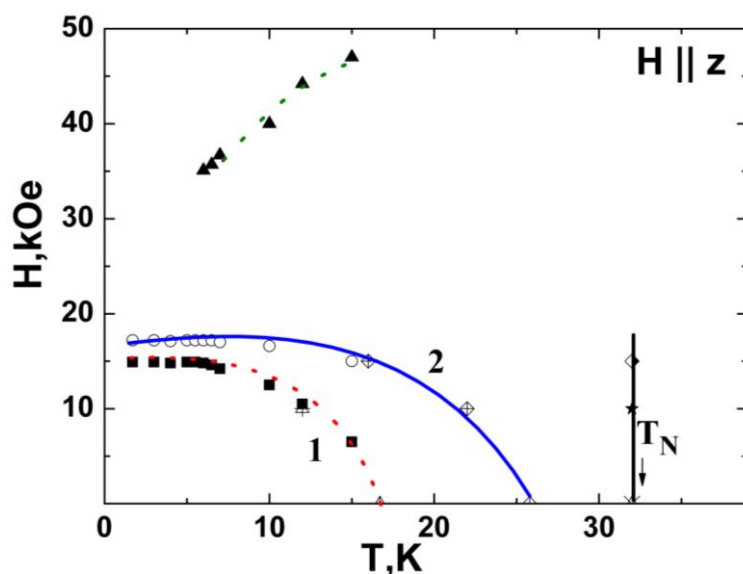


Рис. 1.16 Фазова H - T діаграма сполуки $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ в магнітному полі, прикладеному вздовж осі C_3 [40]. Лініями 1 і 2 позначено границі ЛВ та ЛП антиферомагнітних фаз.

Тими ж авторами [41] досліджувалися магнітопружні властивості фероборату $Nd_{0,6}Dy_{0,4}Fe_3(BO_3)_4$. В роботі було показано, що на відміну від кристала $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$, в сполуці з 40% Dy відсутні спонтанні спіно-реорієнтаційні переходи, (Рис 1.17).

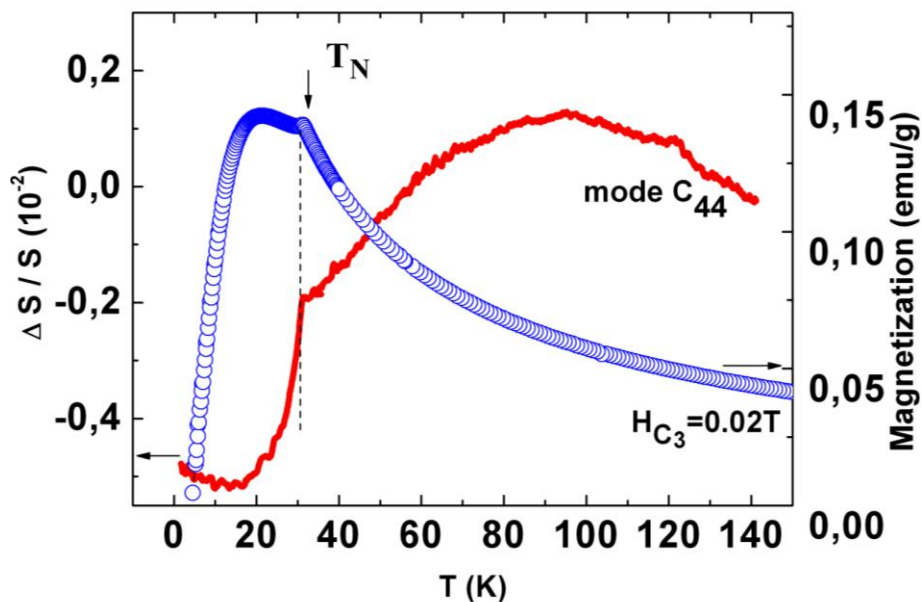


Рис. 1.17 Температурні залежності поведінки швидкості акустичної C_{44} -моди ($\mathbf{q} \parallel C_3 \parallel z$, $\mathbf{u} \parallel C_2 \parallel y$) кристала $Nd_{0,6}Dy_{0,4}Fe_3(BO_3)_4$ та намагніченості, виміряної в магнітному полі $H = 0.02$ T, $\mathbf{H} \parallel C_3$ [41].

Було висловлено припущення, що причиною цього може бути велика концентрація іонів диспрозію, яка, ймовірно, пригнічує легкоплощинну анізотропію, викликану неодимом, та не дає реалізуватися ні легкоплощинній, ні проміжній фазам, що формуються в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

В той же час, в результаті дослідження поведінки акустичних та магнітних характеристик феробората $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ були виявлені нові фазові переходи, індуковані зовнішнім магнітним полем $\mathbf{H} \parallel C_3$. Був побудований низькотемпературний фрагмент фазової $H - T$ діаграми цієї сполуки для випадку $\mathbf{H} \parallel C_3$, (Рис. 1.18). Діаграма, як і у випадку $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, характеризуються наявністю декількох ліній ФП.

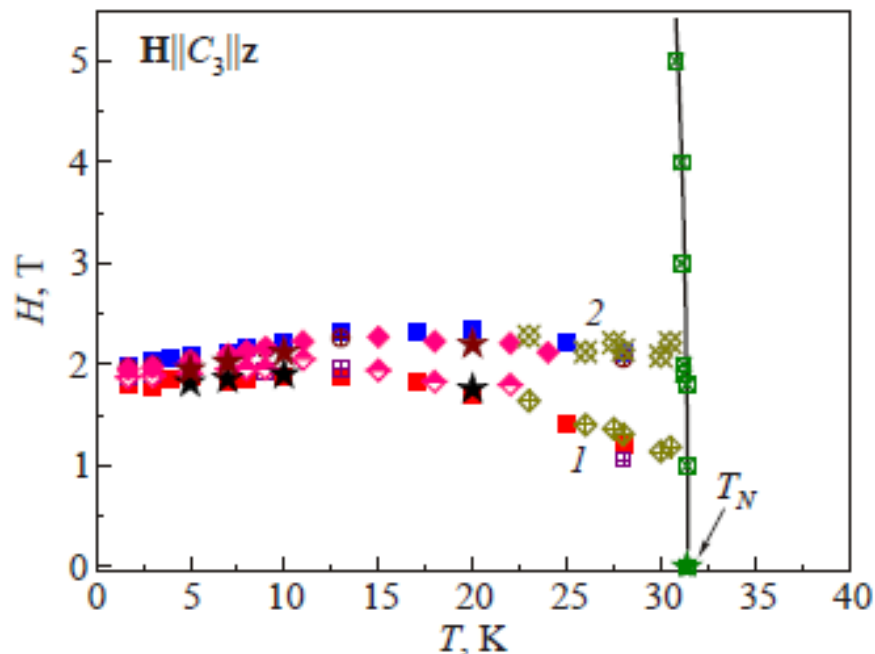


Рис. 1.18 Фрагмент фазової $H - T$ діаграми сполуки $\text{Nd}_{0,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в зовнішньому магнітному полі, прикладеному вздовж осі C_3 [41]. Лініями 1 і 2 позначено границі ЛВ та ЛП антиферомагнітних фаз.

Такі складні фазові $H - T$ діаграми характеризують кристали сімейства $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$) як багатопідграткові антиферомагнетики. Незвичайна поведінка пружних характеристик бінарних сполук ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$) поблизу фазових перетворень суто магнітної природи, послужила мотивацією здійснених в дисертаційній роботі,

досліджень магнітопружних властивостей сполуки з невеликим вмістом диспрозю - $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, які не проводилися раніше.

1.3 Ортофосфат літію LiCoPO_4

1.3.1 Кристалічна та магнітна структура

Літійовий ортофосфат кобальту LiCoPO_4 , відноситься до сімейства орторомбічних антиферромагнітних кристалів LiMPO_4 (де $M - \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$) з структурою олівінів, що описується кристалографічною групою $D_{2h}^{16} (Pnma)$.

Це підтверджують рентгенографічні [46] дані, отримані на полікристалічних зразках. Параметри елементарної комірки при кімнатній температурі: $a = 10.2001(6) \text{ \AA}$, $b = 5.9199(4) \text{ \AA}$, $c = 4.690(2) \text{ \AA}$ (система координат була обрана так, що $X // a$, $Y // b$ и $Z // c$), [47]. Елементарна комірка містить 4 формульні одиниці, $Z = 4$ [48], (Рис. 1.19).

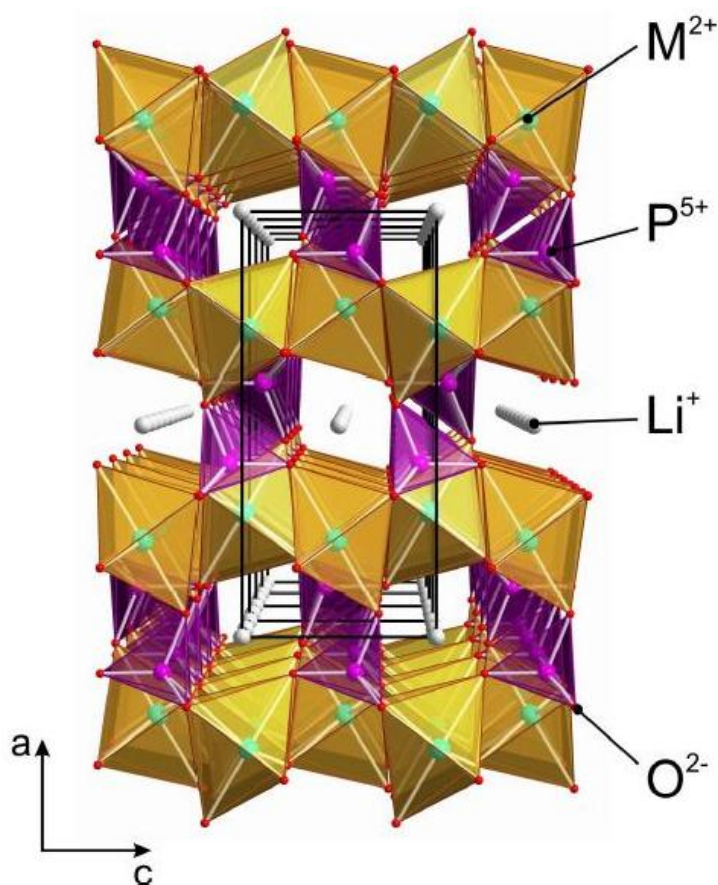


Рис. 1.19 Кристалічна структура LiMPO_4 за даними [48].

Антиферромагнітне впорядкування спінів Co^{2+} у кристалі відбувається при температурі $T_N = 21,8 \text{ K}$, та супроводжується втратою центру симетрії

[50], завдяки чому знімається заборона на лінійний магнітоелектричний ефект, який був виявлений у всіх кристалах сімейства олівінів [51, 52]. Перехід LiCoPO_4 в магнітовпорядкований стан не викликає зміни примітивної кристалографічної комірки.

Симетрично всі магнітні іони повинні знаходитися в кристалографічно еквівалентних позиціях, даючи в результаті повністю скомпенсований антиферромагнітний стан. Ранні нейтронні дослідження [50] це підтвердили, визначивши LiCoPO_4 як чотирьохпідграткову колінеарну структуру зі спінами, спрямованими вздовж осі b . Більш ретельні експерименти проведені авторами [53] виявили невелике ($\sim 4^\circ$) однорідне відхилення вектора антиферромагнетизму від цієї осі. Прямі вимірювання намагніченості [54] підтвердили цей висновок. Фактично LiCoPO_4 виявився слабким феримагнетиком з дуже невеликим некомпенсованим моментом ($\sim 10^{-5}$ Тл), орієнтованим вздовж осі b .

1.3.2 Магнітні та магнітоелектричні властивості LiCoPO_4

В роботі [55] показано, що антиферромагнітне впорядкування в кристалі руйнується магнітним полем, спрямованим уздовж осі антиферромагнетизму $\mathbf{H} // \mathbf{b}$. Цей процес відбувається поетапно, шляхом трьох фазових переходів: двох переходів в полях $H_1 = 118$ кЭ та $H_2 = 224$ кЭ першого роду і одного фазового переходу другого роду в поле $H_3 = 283$ кЭ (Рис. 1.20).

Залежність магнітного моменту зразка, охолодженого до 1,7 К, від напруженості магнітного поля представлена на Рис. 1.20. На кривій намагнічування, крім двох стрибків при H_1 та H_2 , чітко видно лінійна зміна намагніченості в інтервалі полів (H_2, H_3), а також злам у полі H_3 . Крім того, суттєвим є і плавне нелінійне наростання намагніченості при наближенні до поля H_2 .

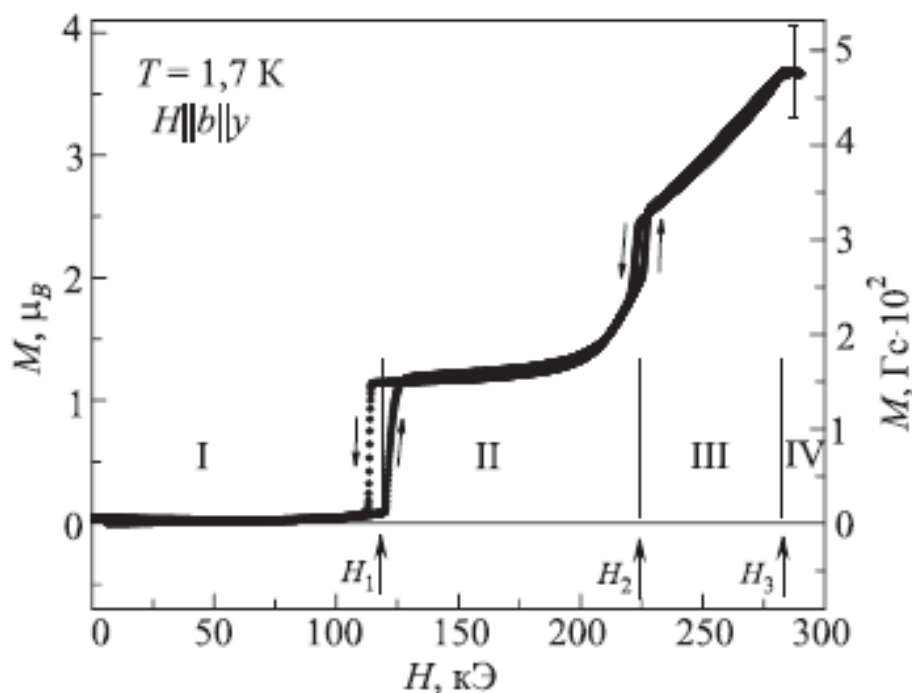


Рис. 1.20 Зміна намагніченості кристалу LiCoPO_4 в імпульсному магнітному полі, вихідна температура зразка $T = 1.7 \text{ K}$. Величина магнітного моменту (ліворуч) наведена в розрахунку на один іон Co^{2+} [55].

В інтервалі магнітних полів $H_2 - H_3$ зміна поведінки намагніченості є практично лінійною. Автори [55] припускають, що магнітний стан кристалу, який відповідає цьому інтервалові, має модульовану довгоперіодичну колінеарну структуру, період якої змінюється квазібезперервно в магнітному полі.

Магнітоелектричний ефект в кристалі LiCoPO_4 досліджувався в роботах [51], [56].

В роботі [56] виміряна електрична поляризація вздовж кристалографічної осі a , індукована магнітним полем $\mathbf{H} // \mathbf{b}$. Виявлено нові особливості поведінки електричної поляризації в магнітному полі — сплеск поляризації поблизу поля першого магнітного переходу $H_1 = 123 \text{ кЭ}$, зворотна поява електричної поляризації при другому магнітному переході $H_2 = 210 \text{ кЭ}$ та її плавне зменшення до нуля при наближенні до третього переходу $H_3 = 263 \text{ кЭ}$, (Рис. 1.21).

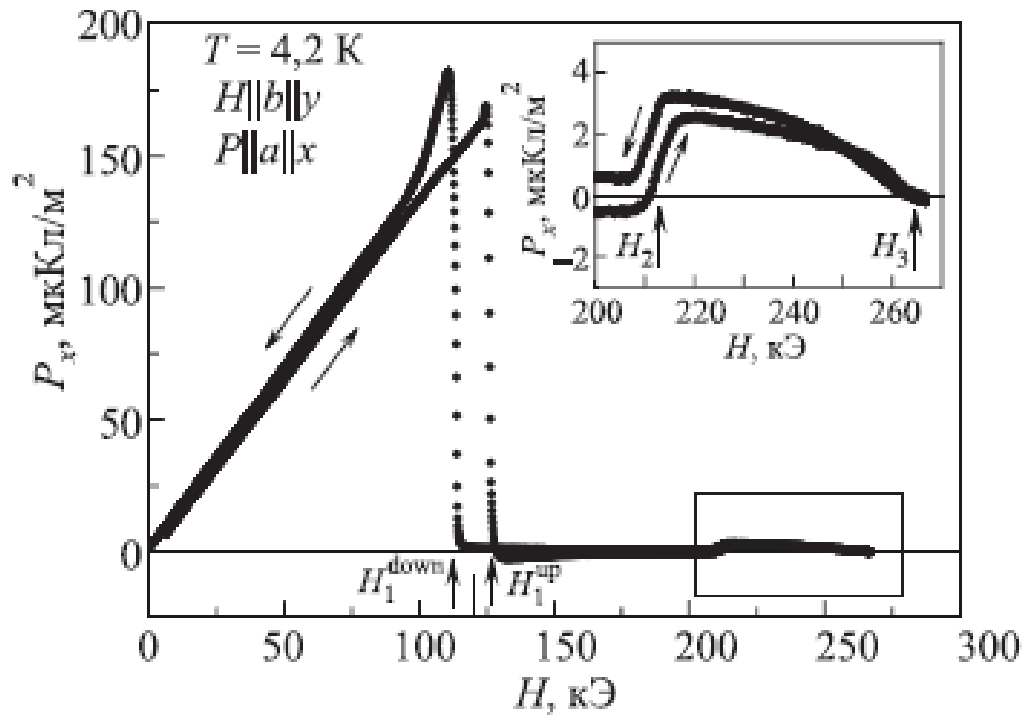


Рис. 1.21 Зміни компоненти електричної поляризації $P_x(H_y)$ монокристалічного зразка LiCoPO_4 в імпульсному магнітному полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Вихідна температура зразка 4,2 К. Зразок був попередньо охолоджений в постійному магнітному полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ напруженістю 1.2 кЕ.

Розглянуто варіанти можливих магнітних структур високопольових фаз, які узгоджуються з їх намагніченістю та електричною поляризацією. Лінійна залежність поляризації, що спостерігалася, від напруженості поля вихідної антиферомагнітної фази та зникнення поляризації в першій високопольовій фазі добре узгоджуються з результатами попередніх досліджень магнітоелектричного ефекту в LiCoPO_4 [51].

Крім МЕ лінійного ефекту в кристалі, були зроблені спроби виявлення лінійного п'єзомагнітоелектричного ефекту [57], існування якого теоретично було передбачено понад півстоліття тому [58]. Згідно з [58], ПМЕ полягає в лінійному зростанні амплітуди п'єзоелектричного відгуку з зовнішнім магнітним полем. Однак ці експерименти не увінчалися успіхом.

Саме тому, одним із завдань дисертаційної роботи стало проведення експериментів по виявленню в монокристалі LiCoPO_4 лінійного п'єзомагнітоелектричного ефекту в антиферомагнетиках за допомогою

методики акустоелектричної трансформації, розробленої в групі професора В.Д Філя (відділ акустичних і магнітних твердих тіл ФТІНТ НАН України).

Крім того, важливим питанням, що вивчалось у дисертаційній роботі, було дослідження п'єзоелектричних властивостей LiCoPO_4 . Як відомо, згідно з опублікованими нейтронними даними, кристал має групу симетрії, що містить центр інверсії. Це означає, що п'єзоелектричний ефект в ньому спостерігатися не повинен. Однак, при проведенні експериментів, пов'язаних з пошуком п'єземагнітоелектричного ефекту в кристалі, нами був виявлений п'єзоелектричний відгук, який існував вище точки магнітного впорядкування. Виходячи з цього нестандартного результату, була поставлена задача з'ясувати походження спостережуваного в LiCoPO_4 п'єзоелектричного відгуку.

Висновки до розділу 1

Аналіз літературних даних, наведений вище, вказує на недостатню кількість інформації про магнітопружні, пружні, п'єзоелектричні та магнітоп'єзоелектричні властивості досліджуваних в роботі кристалів. Виходячи з цього в дисертаційній роботі були поставлені наступні завдання:

1. Дослідити низькотемпературну поведінку швидкості та поглинання звуку в монокристалі фероборату з двома типами РЗ іонів $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Проаналізувати особливості пружних характеристик цієї сполуки при реалізації в неї спонтанних та індукованих зовнішнім магнітним полем ФП.

2. Дослідити низькотемпературні пружні, п'єзоелектричні, п'єзомагнітоелектричні властивості $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, зокрема, спрямовані на пошук ПМЕ ефекту в «неп'єзоактивних» кристаллографічних напрямках.

3. Провести експерименти з акустоелектричної трансформації в монокристалі LiCoPO_4 , націлені на виявлення п'єзомагнітоелектричного ефекту в антиферомагнетиках.

4. З'ясувати походження п'єзоелектричного відгуку, що був зареєстрований в LiCoPO_4 .

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для проведення експериментів використовувалася установка, що представляє собою мостову (або компенсаційну) схему, яка працює в імпульсному режимі.

Установка дозволяє:

1. з високою точністю вимірювати абсолютні значення швидкостей звуку в кристалах;
2. одночасно вимірювати зміни швидкості та поглинання звукових хвиль, що поширюються в кристалі;
3. вимірювати зміни діелектричної проникності кристалів;
4. проводити експерименти з акустоелектричної трансформації.

Для отримання безперервних експериментальних залежностей змін швидкості і поглинання звуку, діелектричної проникності та п'єзоелектричного модуля використовується автоматизована система збору і обробки інформації на базі персонального комп'ютера, що працює в режимі реального часу.

Для температурних досліджень використовувався кріостат, який дозволяє змінювати і підтримувати температуру зразка в діапазоні $1,7 \div 300$ К. Зовнішнє магнітне поле створювалося надпровідним соленоїдом. Величина магнітного поля могла змінюватися в інтервалі $0 \div 5.5$ Тл.

2.1 Метод одночасного вимірювання відносних змін швидкості та згасання звуку

При одночасному вимірюванні швидкості та згасання звуку поблизу фазових переходів імпульсні методи у порівнянні з методами, що використовують безперервний сигнал, мають ряд переваг. Вони дозволяють, по-перше, здійснити часове розділення найчастіше слабого корисного сигналу та паразитної наводки (застосування при цьому додаткової звукової лінії затримки дозволяє ефективно розділити і акустичні моди). По-друге,

використовувати істотно меншу середню потужність, яка вводиться в зразок, що особливо важливо в області температур фазових перетворень.

Установка, в якій реалізується обговорювана методика, та блок-схема якої зображена на Рис. 2.1, побудована за стандартною компенсаційною, або мостовою схемою в залежності від алгоритму обробки імпульсних сигналів, який задається блоком імпульсно-кодової модуляції. В режимі моста сигнал, що пройшов канал зразка, складається в протифазі з рівним йому по амплітуді сигналом порівняння. Амплітуду і фазу останнього регулює приймач, який використовується в якості нуль-органа. Розділення сигналу розбалансу на амплітудну та фазову компоненти здійснюється високочастотними синхронними детекторами [59]. В компенсаційному режимі з допомогою пристроїв вибірки - зберігання приймач вирівнює амплітуди сигналів, які прийшли на його вхід в різні моменти часу. В цьому випадку сигнали розкомпенсації по амплітуді та фазі виробляються за рахунок спеціальної кодової модуляції імпульсних послідовностей сигналів в обох каналах.

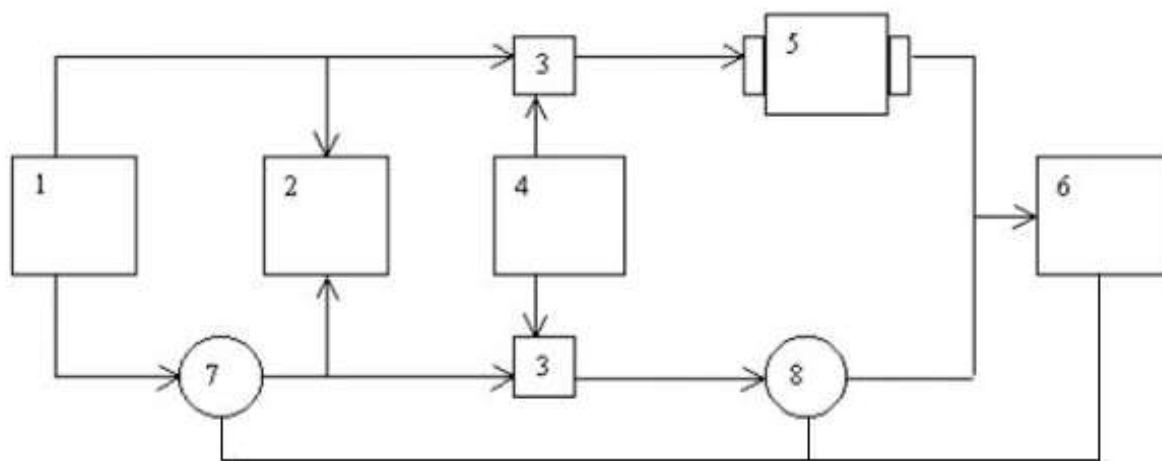


Рис 2.1 Блок – схема виміральної установки: 1 – синтезатор частоти; 2 – фазометр; 3 – ключі; 4 – блок імпульсно-кодової модуляції; 5 – зразок з n -езоперетворювачами; 6 – приймач; 7 – електронно-перестроюваний фазообертач; 8 – плавний атенюатор.

У будь-якому варіанті величинами, що реєструються та вводяться в комп'ютер, є показники атенюатора (амплітуда сигналу порівняння) та фазометра (різниця фаз аналізованого сигналу та сигналу порівняння).

Для поліпшення експлуатаційних характеристик описаної вище установки використовувалося кілька додаткових розробок. По – перше, електронно-керований (лінійний) фазообертач. При відносних вимірюваннях такий фазообертач забезпечує практично необмежений динамічний діапазон при збереженні гранично високої точності вимірювань, який фактично визначається роздільною здатністю фазометра (відношення сигнал—шум ≥ 5). По – друге, новий алгоритм обробки інформації, що підтримує зсув фаз між аналізованими сигналами 120° (або 240°).

При 120° - алгоритмі сума двох однакових за амплітудою сигналів (ця рівність підтримується незалежним каналом) дорівнює амплітуді кожного з сигналів (рівносторонній трикутник). При цьому на вході приймача в моменти вибірки — запам'ятовування відсутні різкі перепади амплітуди, що суттєво покращує роботу системи в цілому. Перевагою 120° -алгоритму є відсутність необхідності частотної (фазової) модуляції задаючого генератора для отримання різнополярних сигналів розбалансу при переході через точку компенсації, необхідних для самозбалансування схеми. Крім того, застосовуване в 120° -алгоритмі звичайне амплітудне детектування дозволяє використовувати в якості сигналів обох каналів будь-які два відбиття, що пройшли в зразку різні відстані.

Точність відносних вимірювань поведінки швидкості та поглинання звуку при товщині зразків ~ 0.5 мм, становила $\sim 10^{-4}$ по швидкості та ~ 0.05 дБ по поглинанню.

2.2 «Ноніусний» метод визначення абсолютних значень швидкостей звуку в кристалах

У фіксованому частотному інтервалі вимірюється фазочастотна характеристика (ФЧХ) акустичного тракту, що складається з двох ліній

затримки (ЛЗ)², - лінія 1, (Рис.2.2). Далі при тій же температурі вимірюється ФЧХ сендвіча - лінія 2, (Рис.2.2), що складається з тих же ЛЗ зі зразком між ними.

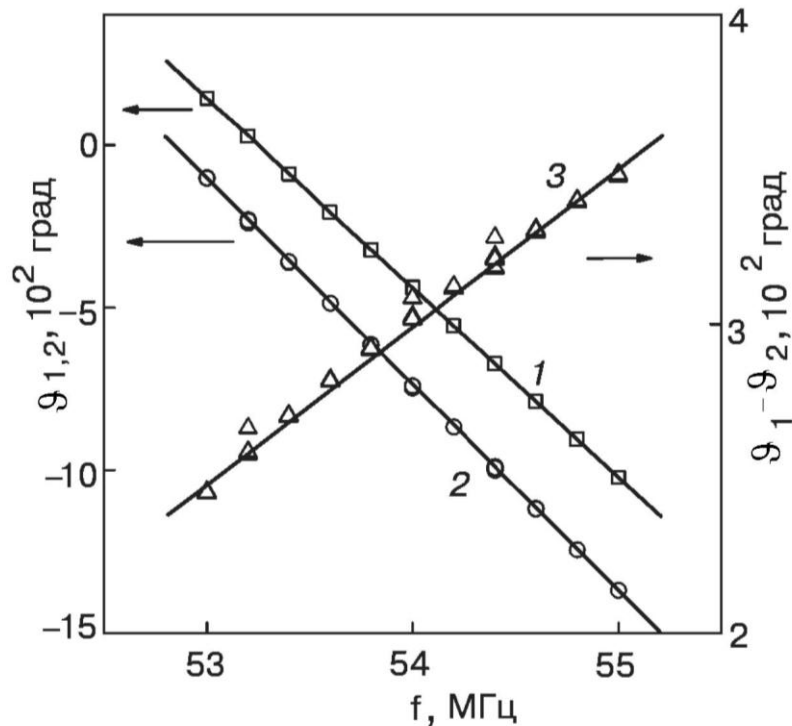


Рис. 2.2 Фазочастотні характеристики ліній затримки (1), ліній затримки зі зразком $LuNi_2B_2C$ ($L=0,8\text{мм}$) (2), та різницева (3), [60].

Кожна з цих характеристик через наявність в сигнальних трактах елементів, здатних резонувати (п'єзоперетворювач, не повністю узгоджені фідери), не обов'язково представляє пряму лінію. Однак їх різницю, тобто ФЧХ зразка лінія 3, (Рис.2.2), при відсутності в останньому інтерференційних спотворень, повинна зображатися чітко прямою лінією, нахил якої визначає фазову швидкість звуку

$$v = \frac{360L}{S} \quad (2.1)$$

де v — швидкість звуку (см / с), L — товщина зразка (см), S — нахил різницевої ФЧХ (град / Гц).

² Лінії затримки виготовлені з монокристалічного молібдену і використовуються для додаткового поділу звукових мод.

Прямим розрахунком неважко переконатися, що при апроксимації методом найменших квадратів ФЧХ 1 і ФЧХ 2 прямими лініями (нахили відповідно S_1 і S_2), значення S дорівнює

$$S = S_2 - S_1 \quad (2.2)$$

при будь-якому відхиленні ФЧХ 1 і 2 від прямих. Останнє справедливе лише у випадку збігу частотних інтервалів, в яких виміряні ФЧХ 1 і 2.

Якщо S порівнянно з S_1 (0,3 і більше), то в однорідних матеріалах вимірювання можуть бути обмежені цим етапом, забезпечуючи цілком прийнятну точність (0,3 % і краще).

Проте в однорідних, але досить тонких зразках накладення вторинних відбиттів спотворює основну частину сигналу, що вимірюється. Внаслідок цього для вимірювань доводиться використовувати ділянки імпульсу, що співпадають з переднім фронтом. Аналогічну процедуру, як правило, слід застосовувати з уже згадуваних причин і в неоднорідних матеріалах, незважаючи на те, що довжина акустичного шляху в них може бути порівняно великою.

В результаті протікання різного роду перехідних процесів, швидкість яких залежить від частоти заповнення імпульсів, нахили ФЧХ 1 і ФЧХ 2 стають функціями від тимчасового положення зчитуючого строб-імпульсу на передньому фронті вимірювального сигналу. Зміна $S_{1,2}$ в залежності від типу п'єзоперетворювачів становить 2 – 4 % (для порівняння — в протяжних зразках на сталій частини імпульсу варіації $S_{1,2}$ перебували на рівні 0,1 %). Це означає, що при переході від кроку 1 до кроку 2 зчитуючий імпульс повинен бути переміщений з точністю на час звукової затримки τ_0 у зразку. Оскільки, останнє спочатку невідомо, а також через дискретність кроку часового зсуву строб-сигналу ($5 \cdot 10^{-8}$ с), задовольнити цій умові практично було неможливо. Для знаходження τ_0 (а отже, і швидкості звуку) була застосована наступна інтерполяційна процедура.

Для кожної серії вимірювань з певною модою (поздовжньою або поперечною) були прокалібровані залежності S_1 від часового положення зчитувального імпульсу t_x . Потім для конкретного зразка вимірювалася S_2 при якомусь відомому положенні зчитувального імпульсу t_c на передньому фронті сигналу.

З (2.1), (2.2) неважко переконатися, що τ_0 є рішенням рівняння $S(x) = 360x$, де $x \equiv t_c - t_x$ - часовий зсув зчитувального імпульсу між набором калібрувальних вимірювань S_1 та вимірювання зі зразком S_2 . Незалежно від вибору t_c результати інтерполяції (значення τ_0) збігаються.

На цьому етапі процедура «грубого» визначення швидкості звуку закінчується. Для уточнення її величини використаний «ноніусний» прийом [60]. Нехай фаза сигналу, що реєструється при якійсь певній частоті f_0 фазометром на кроці 1, дорівнює \mathcal{G}_1 . На кроці 2 на тій же частоті фаза сигналу буде \mathcal{G}_2 . Повна фаза, яку вносить зразок, $\mathcal{G}_0 = 360n + (\mathcal{G}_2 - \mathcal{G}_1)$, де $n = 0, 1, \dots$. Оскільки $\mathcal{G}_0 = 360f_0L/v$, то, перебираючи значення n , знаходимо уточнене значення v , найближче до «грубої» оцінки.

2.3 Метод акустоелектричної трансформації

Крім дослідження пружних характеристик монокристалів, що вивчалися, проводилися експерименти по дослідженню п'єзоелектричного та п'єземагнітоелектричного ефектів, а також магнітоємності в них.

Для проведення подібних досліджень використовувався метод нерезонансної акустоелектричної трансформації.

Всі вимірювання проведені в імпульсному режимі на частотах ~ 55 МГц. Деталі вимірювальної апаратури описані в [34]. Нижче більш докладно описані схеми постановки конкретних експериментів.

p-експеримент.

Методика дозволяє вимірювати величину та зміни п'єзоелектричного модуля. Вона застосовувалась для дослідження п'єзоелектричного та

п'єземагнітоелектричного ефектів у фероборатах і літєвому ортофосфаті кобальту. Схема експерименту представлена на Рис. 2.3.

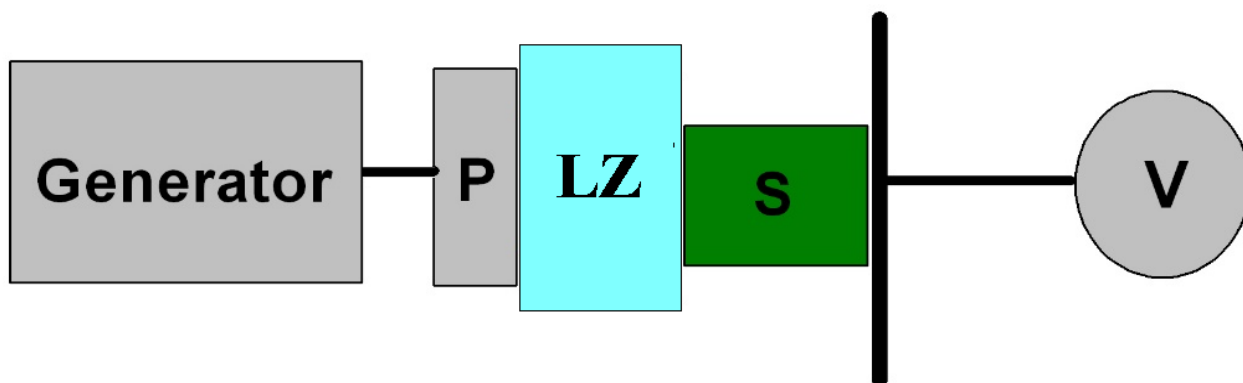


Рис. 2.3 – Схема експерименту вимірювання п'єзоелектричного модуля. *S* – зразок; *V* – вольтметр; *LZ* – лінія затримки; *P* – п'єзоелектричний перетворювач.

На одній з граней зразка, зорієнтованого в п'єзоактивном напрямку (виберемо його співнаправленим з віссю x), створюється високочастотна поздовжня пружна деформація (вводиться через лінію затримки).

Завдяки п'єзоелектричній взаємодії, крім пружних зміщень, на інтерфейсі збуджується також і електричний потенціал ϕ . Електричний відгук, що створюється таким збудженням, реєструється за допомогою накладного електроду на протилежній грані. Він (відгук) складається з двох рознесених у часі компонент. Швидка компонента являє собою т. зв. «потенціал запізнення», що з'являється в масштабі обговорюваних часів практично миттєво, повільна ж компонента породжується пружним збудженням, що приходить до приймального інтерфейсу через час звукової затримки.

Оцінити величину швидкої компоненти можна з простих «радіотехнічних» міркувань. Значення потенціалу ϕ визначається умовою електронейтральності $div(D) = 0$, і зводиться у разі п'єзоелектрика до рівняння (2.3)

$$\varepsilon_{xx} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + 4\pi e_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} = 0 \quad (2.3)$$

тут u_x - амплітуда пружного зміщення, e_{11} - п'єзомодуль.

Масштаб похідних в цьому рівнянні визначається головним чином звуковим хвильовим числом, тому для амплітуди потенціалу маємо (2.4):

$$\varphi = - \frac{4\pi e_{11}}{\varepsilon_{xx}} u_x \quad (2.4)$$

Цей потенціал через ємність, утворену зразком ($\sim 0.2 \div 0.5$ пФ), надходить на реєструючий контакт, навантажений на з'єднувальний фідер. Оскільки вхідний опір (R_{in}) приймального фідера, близького до узгодження, мало відрізняється від хвильового (50 Ом), то на робочих частотах ~ 55 МГц ми знаходимося в режимі диференціюючого ланцюжка. Його коефіцієнт передачі пропорційний сталій часу, і, отже, діелектричній проникності. Таким чином, залежність від ε в потенціалі випадає, і амплітуда швидкого сигналу відображає поведінку п'єзоелектричного модуля, або створюваної звуком поляризації.

Лінія затримки сама по собі не повинна бути джерелом п'єзовідгуку. З цієї причини не можна було використовувати в якості матеріалу лінії затримки монокристалічний германій, в якому електричний відгук на пружну деформацію виявився відносно сильним із-за поверхневого п'єзоефекту. Вибір був зупинений на монокристалі досить забрудненого Мо. Строго кажучи, у середовищах, що є провідниками, поширення пружної хвилі навіть за відсутності магнітного поля супроводжується електричним потенціалом, який, однак, має відчутну величину тільки в надчистих матеріалах, і в цьому випадку він був непомітний на фоні шумів.

Всі наведені нижче результати, що відносяться до поведінки e_{11} , отримані з використанням саме швидкої компоненти (надалі p – відгук). Амплітуда повільної компоненти за порядком величини близька з

амплітудою швидкої. Її величина визначається балансом між підведеною до інтерфейсу електромагнітною енергією та швидкістю її розсіювання на вхідному опорі приймаючої системи. В результаті амплітуда повільної моди відображає поведінку як п'єзомодуля, так і діелектричної проникності. На її поведінку впливають також поглинання звуку і коефіцієнт відбиття від границі. З цих причин аналіз поведінки повільної компоненти не проводився.

ϵ – експеримент.

Методика дозволяє вимірювати ємність зразка і її зміни. Використовувалася в експериментах з дослідження магнітоємності фероборатів. Схема експерименту представлена на Рис. 2.4.

Досліджуваний зразок, розміщений між обкладками конденсатора, який використовується як ємнісний елемент зв'язку між вхідним і вихідним фідерами. В принципі така конфігурація нагадує описану вище (*p* - експеримент), з тією відмінністю, що в цьому випадку заданим виявляється потенціал на збуджуючому інтерфейсі.

Усі міркування про режим диференціюючого ланцюжка стосовно до такої постановки експерименту залишаються в силі. Очевидно, що в даній постановці передається сигнал (надалі – ϵ - відгук), пропорційний діелектричній проникності.

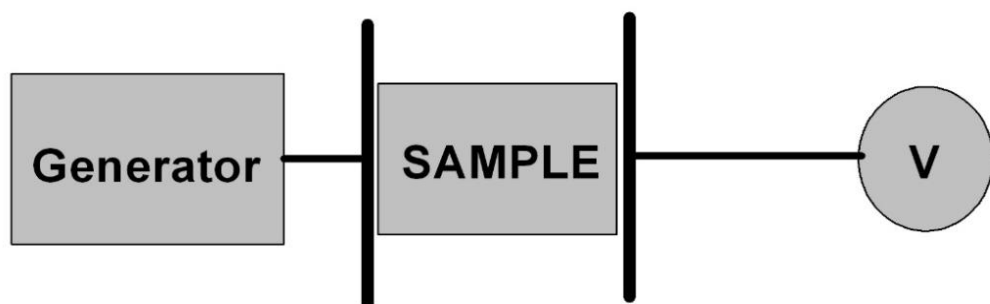


Рис. 2.4 – Схема експерименту для вимірювання діелектричної проникності. V – вольтметр.

Калібрування системи для проведення абсолютних кількісних оцінок легко здійснити заміною зразка на відому ємність приблизно тієї ж величини. У цьому випадку такий прийом позбавляє від проблем обліку якості узгодження високочастотних вхідних ліній. Звертаємо увагу, що так само як і в p -експерименті, при дослідженні п'єзоелектриків частина енергії передається по пружному каналу, хоча і при іншому співвідношенні амплітуд компонент. Проте, якщо ємнісний зв'язок занадто слабкий (наприклад, при зниженні робочої частоти), то може спостерігатися інтерференція вкладів двох каналів. Подібного роду явища можуть мати місце при вимірах в безперервному режимі. У наших експериментах, завдяки використанню досить товстих зразків (~ 2 мм) і час-пролітної імпульсної методики, така можливість легко могла бути зафіксована і практично не спостерігалася.

2.4 Конструкція низькотемпературної частини вимірювальної установки

Для досягнення низьких температур до 1.7 К в експерименті використовувався кріостат, розроблений у КБ ФТІНТ імені Б.І. Веркіна, з відкачуванням парів He^4 . Конструкція кріостата зображена на Рис. 2.5.

Після установки зразка 7 в тримач 6 проводиться відкачка повітря з робочого об'єму 2 з подальшим напуском в нього He^4 . Потім кріостат охолоджується за допомогою рідкого азоту і гелію, що заливаються в ємності 1 і 4 відповідно. Для подальшого зниження температури включається форвакуумний насос, що відкачує "холодну" камеру 9. He^4 надходить в камеру через фільтр 11 і дросель 10. В "холодній" камері встановлюється теплова рівновага, обумовлена теплопідводом, швидкістю відкачування, кількістю рідкого гелію, який надходить через дросель. В описаному кріостаті така рівновага настає при мінімальній досяжній температурі $T \approx 1,7$ К.

Температура в процесі експерименту визначалася двома термометрами 8, розміщеними на тримачі зразка: вугільним (в діапазоні

1,7 - 50 K) і платиновим (в діапазоні 40-300 K) термометрами опору, розташованими поблизу зразка 7. Термометри були підключені за чотирьохточковою схемою і живилися каліброваним струмом 10^{-4} А в області температур $T > 40$ K, і струмом $2 \cdot 10^{-5}$ А в діапазоні 1,7 – 40 K.

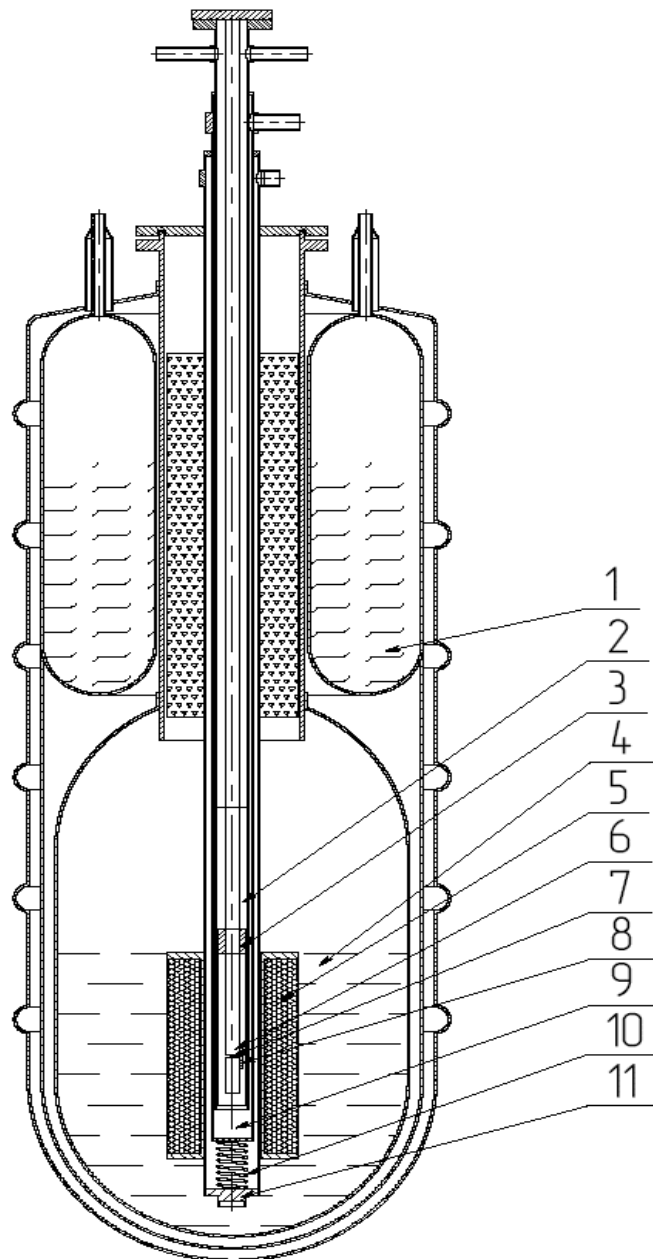


Рис. 2.5 Внутрішній устрій криостата з відкачуванням парів He⁴. 1 – камера з рідким азотом N₂, 2 – робочий об'єм (об'єм із зразком заповнений теплообмінним газом), 3 – нагрівач, 4 – камера з рідким гелієм He⁴, 5 – надпровідний соленоїд, 6 – тримач зразка, 7 – зразок, 8 – термометри, 9 – холодна камера, 10 – дросель напуску He⁴, 11 – фільтр He⁴.

Падіння напруги на термометричному опорі вимірювалося цифровим приладом Щ-302 і через блок сполучення "КАМАК" вводилося в персональний комп'ютер, який, використовуючи калібрувальну криву $R(T)$, розраховував поточне значення температури.

Магнітне поле створювалося надпровідним соленоїдом 5. Діапазон одержуваних магнітних полів – 0 – 5,5 Тл. Про величину магнітного поля судили по падінню напруги на манганіновому шунті ($R = 0.02$ Ом), ввімкненому послідовно з надпровідним соленоїдом.

Досліджуваний зразок 7 розміщувався у тримачі 6. Довжина тримача підібрана таким чином, щоб зразок знаходився в центрі соленоїда, де магнітне поле найбільш однорідне.

Підвищення температури здійснювалося за допомогою нагрівача з константанового дроту, розміщеного на тримачі зразка. Опір нагрівача ≈ 200 Ом.

Тримач зразка був оснащений поворотним пристроєм, який дозволяє обертати зразок у процесі вимірювань у вертикальній площині.

2.5 Експериментальні зразки

Всі дослідження, виконані в роботі, були проведені на монокристалічних зразках.

Принцип постановки зразка в тримувач зображений на Рис. 2.6. Зразок, разом з латунним кільцем, висотою, яка дорівнює висоті досліджуваного кристала, розміщувався між двома лініями затримки (ЛЗ).

В якості ліній затримки використовувалися досить масивні монокристали молібдену 2, орієнтовані у певному кристалографічному напрямку, що дозволяло додатково розділяти акустичні моди. Кільце притирається на алмазному порошку разом зі зразком. Воно дозволяло надійно зафіксувати зразок на ЛЗ, а також уникнути руйнування зразка при стисканні його масивними лініями затримки.

До кожної з ЛЗ кріпиться п'єзоперетворювач - металевий циліндр діаметром 3 мм та висотою 2–4 мм, на одній стороні якого надійно закріплена пластинка з ніобату літію (LiNbO_3). Сполучною речовиною в парах датчик-ЛЗ і ЛЗ-зразок виступає ГКЖ - 94, яка твердне при температурі 110 - 120 К та забезпечує надійний акустичний контакт.

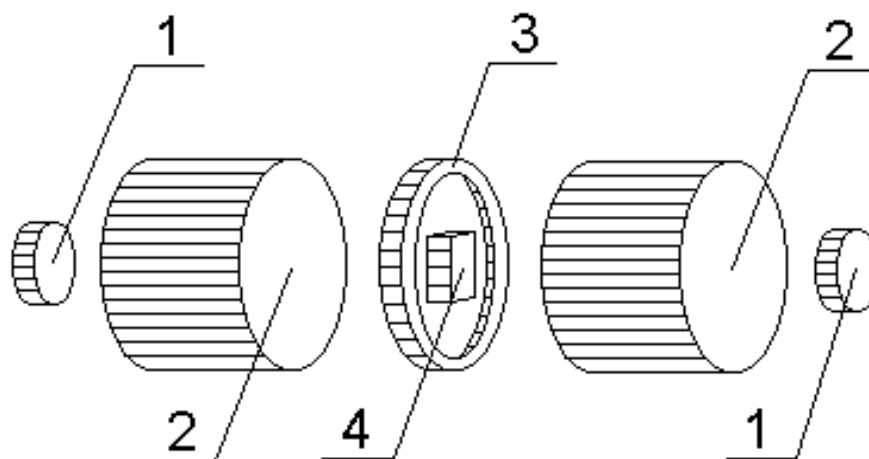


Рис 2.6 Схема монтажу зразка. 1 – п'єзоперетворювачі, 2 – лінії затримки, 3 – підтримуюче латунне кільце, 4 – зразок.

2.5.1. Фероборати $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Досліджувані в роботі фероборати $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ належать до сімейства рідкісноземельних фероборатів із загальною формулою $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, де R - РЗ іон. Вони мають кристалічну структуру мінералу хантиту $\text{CaMn}_3(\text{CO}_3)_4$, що належить до нецентросиметричної просторової групи $R\bar{3}2$ з трьома формульними одиницями в елементарній комірниці, $Z = 3$ [61].

У сполуках з великим іонним радіусом ($R = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{La}$) така структура зберігається до найнижчих температур [62], тоді як в сполуках з меншим іонним радіусом ($R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}$) відбувається структурний фазовий перехід, причому його температура T_S зростає зі зменшенням іонного радіусу. Наслідками структурного фазового переходу є:

зміна групи просторової симетрії $R32 \rightarrow P3_121$ без зміни кристалографічної групи, втрата деяких просторових трансляцій, зміна об'єму елементарної кристалічної комірки, та форми елементарної комірки (ромбоедрична при $T > T_s$ та гексагональна при $T < T_s$) [26].

Базовими (батьківськими) сполуками для бінарного фероборату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ є кристали $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, що мають при кімнатній температурі ($T \approx 300$ К) близькі значення параметрів кристалічної решітки. Близькими є також іонні радіуси рідкісноземельних елементів. Тому передбачалося, що легування призводить до заміщення іонів Nd^{3+} іонами Dy^{3+} . Передбачалося, що концентрація домішки при вирощуванні кристалів збігається з відносним вмістом диспрозю в шихті, і становила для досліджуваного кристала величину $\approx 10\%$.

У феробораті $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ просторова група $R32$ зберігається принаймні до ~ 2 К - структурний фазовий перехід не спостерігається. Параметри елементарної комірки $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі - $a = 9.578$ А° і $c = 7.605$ А° [61].

Кристал $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температурі 280 К (згідно іншого джерела при 340 К) демонструє структурний фазовий перехід, результатом якого є зміна групи симетрії з $R32$ на $P3_121$. Параметри елементарної комірки $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі - $a = 9.5439$ А° і $c = 7.5676$ А [63].

В монокристалі $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, як і в сполуці з неодимом, структурний фазовий перехід не спостерігається. Його просторова група $R32$ не змінюється у всьому досліджуваному температурному інтервалі (2 – 300 К). При кімнатній температурі параметри елементарної комірки $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ мають значення: $a = 9.5663$ А і $c = 7.5896$ А [64].

Монокристали досліджених в роботі фероборатів вирощені І. А. Гудим та Л. Н. Безматерних в Інституті фізики імені Л. В. Кіренського Сибірського відділення РАН (м. Красноярськ) на затравках з розчину-розплаву на основі трімолібдату вісмуту за технологією, описаною в роботах [65] ($\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$) та [66] ($\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$).

Монокристали $RFe_3(BO_3)_4$ - прозорі, різних відтінків зеленого кольору і, як правило, мають високі оптичні характеристики.

Вони мають форму добре ограненої гексагональної призми з верхівкою у вигляді тригранної піраміди, (Рис. 2.7) (іноді - усіченої). Розміри монокристалів 5 - 10 мм.

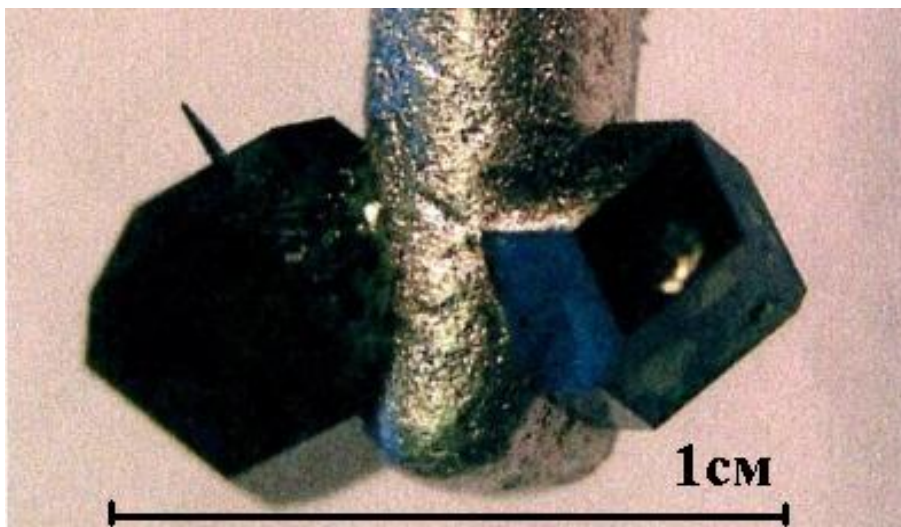


Рис. 2.7 Монокристали $SmFe_3(BO_3)_4$ вирощені на затравках.

Вісь симетрії третього порядку (C_3) паралельна бічним ребрам призми. Для тих кристалів, пірамідальна верхівка яких усічена, ростова грань, що утворює цей переріз, являє собою правильний трикутник. Напрямок осі C_3 в цих випадках легко визначається: вона перпендикулярна цій трикутній грані (Рис. 2.8).

Три осі симетрії другого порядку C_2 перпендикулярні бічним граням призми.

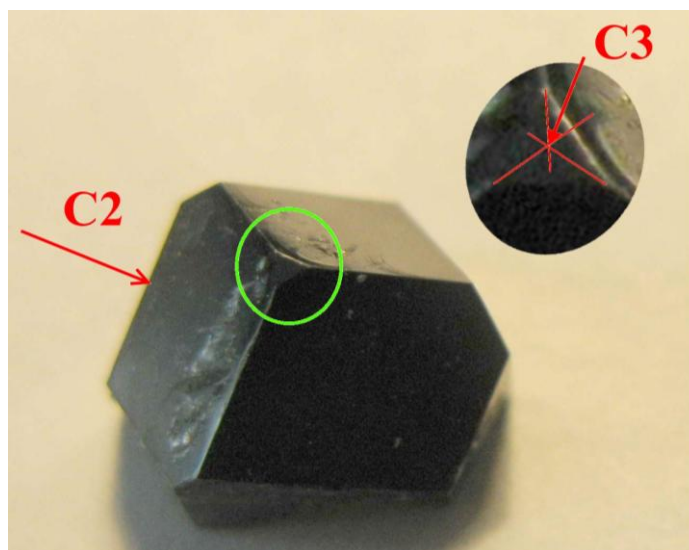


Рис. 2.8 Монокристал $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ Природна огранка. Стрілочками вказано напрямки осей симетрії другого C_2 та третього C_3 порядку.

Монокристали фероборатів мають, крім того, і такі ростові грані, які не містять ніяких елементів симетрії тригональної групи (Рис. 2.9), площини $(10\bar{1}1)$.

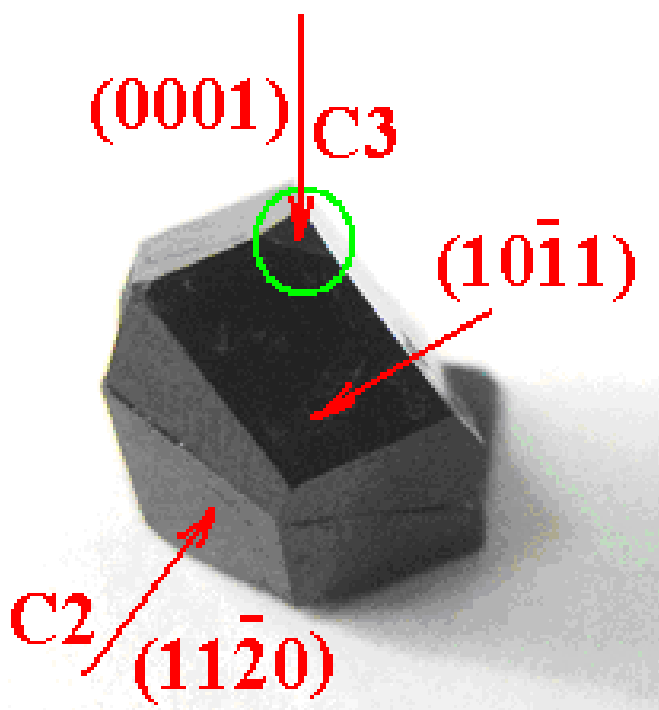


Рис. 2.9 Монокристал $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$. Стрілками показані ростові грані, що не містять ніяких елементів симетрії тригональної групи.

Для проведення акустичних досліджень кристалів тригональної сингонії необхідно було підготувати експериментальні зразки таким чином, щоб їх робочі поверхні були перпендикулярні кристалографічним напрямкам тригонального кристала - перпендикулярно осям симетрії третього порядку (C_3), другого порядку (C_2) і перпендикулярно осі симетрії другого порядку ($\perp C_2$). Система координат була обрана таким чином: $x // \mathbf{a} // C_2$, $y // \mathbf{b}$ і $z // \mathbf{c} // C_3$.

Орієнтування кристалів здійснювалося методом зворотної зйомки (метод Лауе) рентгенівським апаратом УРС - 60. Після чого за допомогою високооборотної алмазної фрези з монокристалів вирізалися експериментальні зразки.

Далі проводилася підготовка робочих поверхонь зразка для акустичних вимірювань. Зразок, розміщений на юстирувальному пристрої, встановлювався на планшайбу та притирався разом з латунним підтримуючим кільцем (див. вище) на алмазному порошку з розміром зерен 5 - 7 мкм. При цьому різниця висот трьох опорних ніжок планшайби і зразка контролювалася оптиметром з точністю 1 мкм. Зразок притирався до тих пір, поки площа оброблюваної поверхні не досягала достатньої для акустичних вимірювань величини (близько $3 \div 5 \text{ мм}^2$). Потім зразок встановлювався на притерту поверхню і робився контрольний знімок. Вразі незадовільного результату процедура юстування повторювалася. При задовільному результаті зйомки аналогічним чином притиралася протилежна поверхня зразка. В результаті відхилення від паралельності для робочих граней зразка становило не більше 0.3° .

Для отримання робочих поверхонь зразка, перпендикулярних осі C_2 , він встановлювався на відповідну ростову грань, а потім притирався описаним вище способом. Правильність орієнтування отриманої поверхні також контролювалася рентгенівським методом.

2.5.2 LiCoPO₄

LiCoPO₄ належить до ряду літєвих ортофосфатів LiMePO₄ (Me = Fe, Mn, Co, Ni) [46], що мають структуру типу олівину. Структура кристала описується просторовою групою *Rnma*. Параметри елементарної комірки при кімнатній температурі: $a = 10.2001(6) \text{ \AA}$, $b = 5.9199(4) \text{ \AA}$, $c = 4.690(2) \text{ \AA}$ [48], елементарна комірка містить чотири формульні одиниці.

Монокристал LiCoPO₄ (Рис. 2.10) був виготовлений Н. Schmid, J. - P. Rivera і S. Gentil в лабораторії кераміки Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (Switzerland). Кристали LiCoPO₄ отримані методом високотемпературної кристалізації з розплаву у флюсі LiCl. Умови росту кристалів докладно описані в роботі [67].

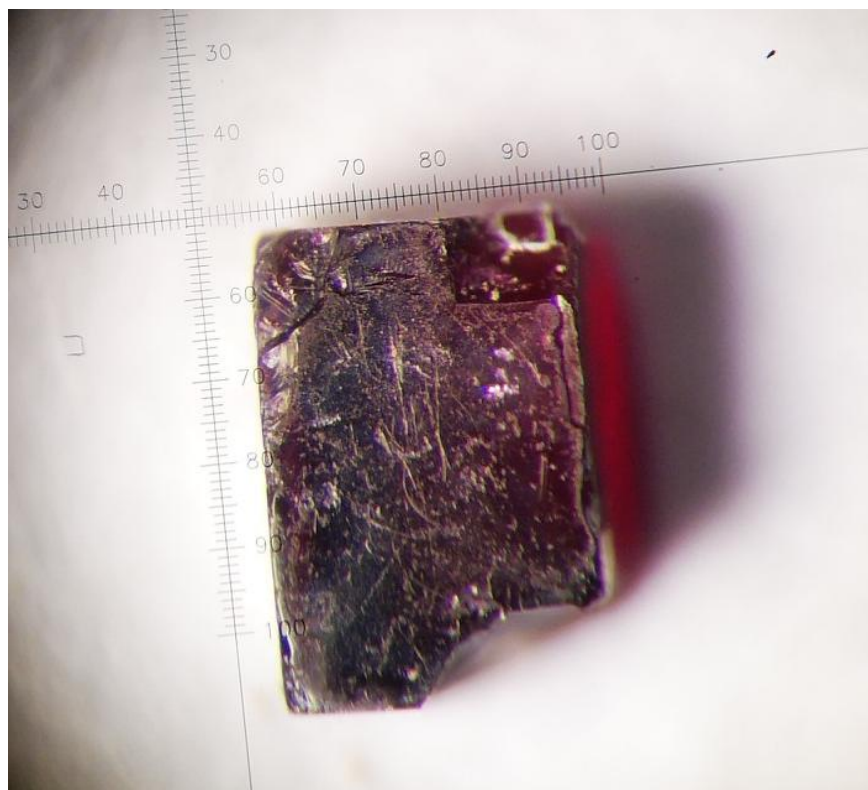
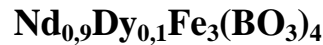


Рис. 2.10 Фото досліджуваного зразка монокристалу LiCoPO₄ через мікроскоп при кімнатному освітленні, масштаб: 10 поділок = 200 мкм.

Для проведення акустичних експериментів нами використовувався зразок, люб'язно наданий А. В. Піщанський та В. І. Фоміним, на якому були проведені оптичні [49] та магнітні [80] дослідження.

Монокристалічний зразок LiCoPO_4 був приготований у вигляді прямокутного паралелепіпеда, ребра якого були паралельні напрямкам орторомбічної комірки a , b , c довжиною 0,96; 1,22 і 1,76 мм відповідно, (Рис. 2.10) [49]. Система координат була обрана так, щоб $x // \mathbf{a} // C_2$, $y // \mathbf{b} // C_2$ і $z // \mathbf{c} // C_2$.

РОЗДІЛ 3 МАГНІТОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОБОРАТУ



У розділі наведено результати дослідження пружних та магнітних характеристик монокристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при низьких температурах за відсутності магнітного поля і в зовнішньому полі $\mathbf{H} \parallel C_3$.

Виміряно швидкості звуку та визначено основні компоненти тензору модулів пружності та п'єзоелектричний модуль e_{11} .

В температурній поведінці швидкостей акустичних мод, магнітної сприйнятливості та намагніченості³ проявляються перехід магнітної підсистеми в магнітовпорядкований стан і два слідуючі один за одним спонтанні спін - реорієнтаційні фазові перетворення. Виявлено, що зовнішнє магнітне поле, спрямоване вздовж тригональної осі кристалу, індукує послідовність спін - реорієнтаційних фазових переходів. Побудовано фазову $H - T$ діаграму сполуки ($\mathbf{H} \parallel C_3$). Висунуто аргументи на користь можливості реалізації в кристалі спонтанного переходу в неспівмірну (спіральну) магнітну фазу.

3.1 Модулі пружності та п'єзоелектричний модуль фероборату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

Вивчення пружних властивостей кристалів зазвичай починають з визначення абсолютних значень швидкостей звуку, складання тензора модулів пружності, а також, якщо необхідно, визначення компонент п'єзоелектричного тензора.

Кристали сімейства РЗ фероборатів мають тригональну симетрію кристалічної решітки та відносяться до нецентросиметричного кристалічного класу 32, в якому допускається існування п'єзоелектричного ефекту.

³ Магнітні характеристики кристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ досліджувались за допомогою СКВІД-магнетометра MPMS-XL5 (центр колективного користування ФГІНТ імені Б. І. Веркіна НАН України).

У загальному випадку елементи тензора Крістофеля, що визначає величину швидкості звуку, з урахуванням перенормування за рахунок ПЕ взаємодії, мають вигляд [19], [72].

$$\Lambda_{ik} = C_{ilkm} n_l n_m + 4\pi \frac{(e_{l,mi} n_l n_m)(e_{p,qk} n_p n_q)}{\varepsilon_{rs} n_r n_s} \quad (3.1)$$

де C_{ilkm} - матриця модулів пружності, n_i - направляючі косинуси вектора хвильової нормалі, ε_{rs} - тензор діелектричної проникності, $e_{l,mi}$ - тензор п'єзоелектричних модулів, що зв'язує поляризацію з викликаючою її деформацією ($P_i = e_{i,kl} u_{kl}$). Вираз (3.1) означає, що, вимірявши з достатньою точністю фазові швидкості звукових коливань для декількох напрямків хвильової нормалі, можна відновити всі компоненти тензору модулів пружності та п'єзоелектричного тензору.

Тензор модулів пружності тригональних кристалів, до яких відносяться всі фероборати (клас D_3) містить 5 незалежних компонент - C_{11} , C_{12} , C_{14} , C_{33} , C_{44} . У п'єзоелектричному тензорі відмінні від нуля п'ять елементів, з яких лінійно незалежні всього два - e_{11} і e_{14} [19].

Детально процедура знаходження пружних модулів і п'єзомодуля стосовно конкретної симетрії кристалів сімейства фероборатів описана в роботі [68].

Для досліджуваної сполуки $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ були визначені 5 компонент тензору модулів пружності та величина п'єзоелектричного модуля e_{11} .

Алгоритм визначення компонент тензора модулів пружності полягає в наступному:

1. із швидкостей v повздожнього та поперечного звуку для $\mathbf{q} \parallel z$ ($n_3 = 1$) визначаємо C_{33} и C_{44} ;

Модуль C_{33} визначається за формулою $C_{33} = \rho v_{zz}^2$, v_{zz} - швидкість повздожньої хвилі з $\mathbf{q} \parallel [001]$, $\mathbf{u} \parallel [001]$.

Модуль C_{44} визначався за формулою $C_{44} = \rho v_{zx}^2$, v_{zx} - швидкість поперечної хвилі з $\mathbf{q} \parallel [001]$, $\mathbf{u} \parallel [100]$;

2. швидкості квазіповздовжньої та квазіпоперечної мод при $\mathbf{q} \parallel y$ ($n_2 = 1$) і відомій величині C_{44} дозволяють знайти C_{11} та $|C_{14}|$;

Модуль C_{11} визначався за формулою $C_{11} = \rho(v_{yy}^2 + v_{yz}^2) - C_{44}$, v_{yy} - швидкість повздовжньої хвилі з $\mathbf{q} \parallel [010]$, $\mathbf{u} \parallel [010]$, v_{yz} - швидкість поперечної хвилі з $\mathbf{q} \parallel [010]$, $\mathbf{u} \parallel [001]$.

Модуль $|C_{14}|$ визначався за формулою $|C_{14}| = C_{44} \sqrt{\left(\frac{v_{yy}^2}{v_{zx}^2} - 1\right) \left(1 - \frac{v_{yz}^2}{v_{zx}^2}\right)}$.

3. зі швидкості повздовжньої моди для $\mathbf{q} \parallel x$ (при відомих C_{11} і ε_{xx}) знаходимо значення ПЕ модулю $e_{11} \equiv e_{xxx}$:

$$e_{11} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{4\pi} (\rho v_{xx}^2 - C_{11})} \quad (3.2)$$

e_{11} можна також знайти із співвідношення [19, 68]

$$\frac{4\pi e_{11}^2}{\varepsilon \rho} = v_{L[100]}^2 - v_{QL[010]}^2 + v_{T[001]}^2 - v_{QT[010]}^2 \quad (3.3)$$

4. Модуль визначався за формулою $C_{66} = \rho v_{yx}^2 - \frac{4\pi e_{11}^2}{\varepsilon}$

5. Модуль C_{12} визначався за формулою $C_{12} = C_{11} - 2C_{66}$.

При обчисленнях компонент тензора модулів пружності використовувалося рентгенівське значення щільності $\rho = 4,51 \text{ г / см}^3$, діелектричної проникності $\varepsilon = 15$ [68] та відповідні виміряні значення швидкостей звуку.

Вимірювання абсолютних значень швидкостей звуку v були виконані при азотній температурі. Точність вимірювань швидкостей повздовжніх хвиль $\pm 0,3 \%$, поперечних - $\pm 1,5\%$. Результати представлені в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Швидкість звуку (10^5 см / с) в $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$

$q \parallel$	[001]		[100]	[010]		
мода	L	T	L	QL	QT	T
ν	6,7	3,29	8.31	8.09	3.17	4.1

Тут L, T, QL, QT позначають чисто повздожню, чисто поперечну, квазіповздожню і квазіпоперечну моди відповідно. Вектори зміщень при $q \parallel [010]$ в QL- і QT-модах лежать в площині (100), вектор зсуву в T-моді ортогональний цій площині.

Значення модулів пружності та п'єзоелектричного модуля наведені в Таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Модулі пружності (ГПа) та п'єзомодуль (Кл / м²) фероборату $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$

Модулі пружності,	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{14}	e_{11}
п'єзомодуль	290.9	202.01	48.7	178.26	28.81	1.5±0.3

Значення швидкостей звуку і модулів пружності досліджуваного фероборату близькі до відповідних значень, отриманих для фероборатів самарію [68], неодиму [68] та гольмію [36]. Сполука $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$, аналогічно фероборатам Nd, Sm, Ho, характеризується підвищеною жорсткістю в базисній площині щодо деформації розтягнення - стискання.

Величина ПЕ модулю e_{11} (~ 1.5 Кл / м²) близька до відповідних значень для фероборатів Nd, Sm, Ho. Слід підкреслити, що значення п'єзомодуля e_{11} в параелектричній фазі згаданих фероборатів на порядок перевищує відповідне значення для α - кварцу, що вказує на високу інтенсивність п'єзоелектричної

взаємодії в цих сполуках. Таким чином, досліджуваний монокристал $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ може бути рекомендований для можливих технічних застосувань.

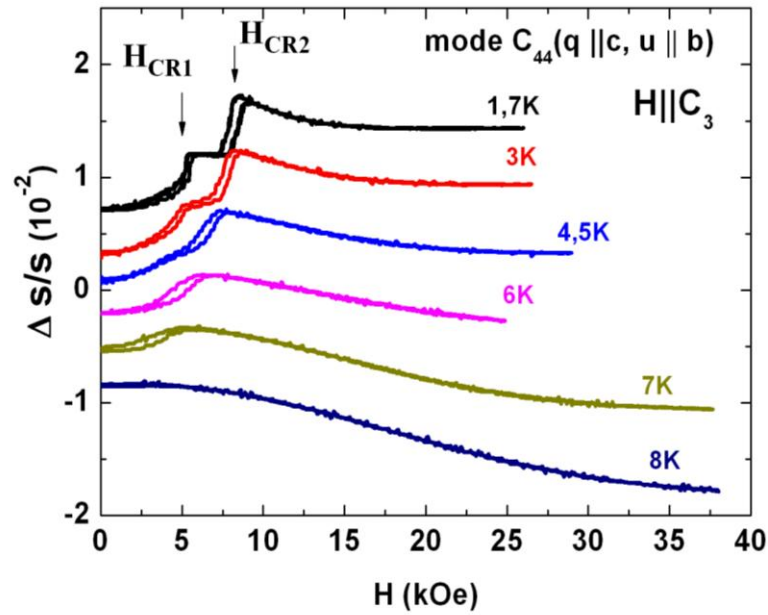
3.2 Магнітопружні ефекти в $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$

3.2.1 Поведінка швидкостей акустичних мод і намагніченості кристалу в зовнішньому магнітному полі

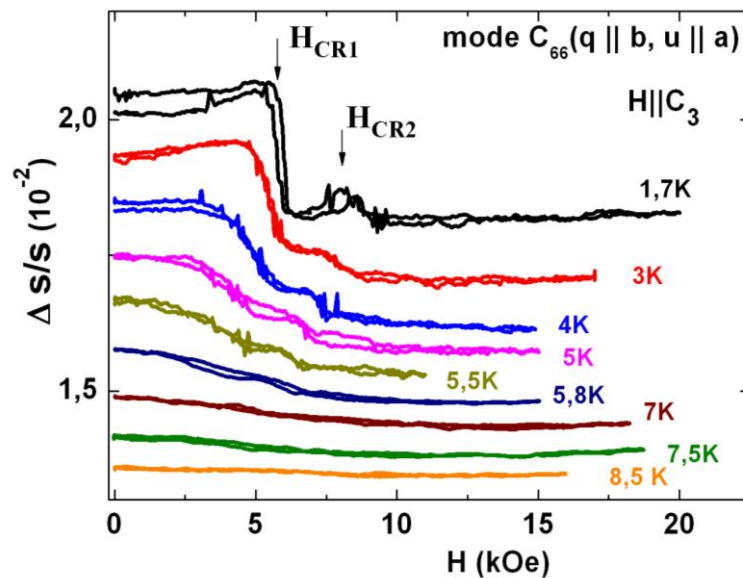
Температури магнітного впорядкування ($T_N = 31$ К) і спонтанного спіно-реорієнтаційного ФП ($T_{CR} = 8$ К) кристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ були визначені в роботах [65, 71]. Також в цих роботах вивчалася поведінка намагніченості для різних напрямків зовнішнього магнітного поля. Зроблено припущення, що нижче T_{CR} система переходить з легкоплощинного в легковісний стан. Зовнішнє магнітне поле $\mathbf{H} \parallel C_3$ при $T \leq T_{CR}$ призводить до реалізації спіно-флоп переходу в магнітній підсистемі іонів заліза. Стрибок, що спостерігався в магнітопольовій поведінці намагніченості при 2, 4, 5, 6 і 7 К, інтерпретувався в [71] як прояв цього ФП. Однак при такому ж напрямку зовнішнього поля в магнітопольових залежностях акустичних характеристик кристалу при найнижчій температурі експерименту 1,7 К, були виявлені [73] не одна, як в [65, 71], а дві близько розташовані особливості. Зроблено припущення, що обидві особливості мали магнітну природу та відповідали двом, слідуючим один за одним реорієнтаційним ФП.

Для перевірки цього припущення і побудови фазової $H - T$ діаграми ($\mathbf{H} \parallel C_3$) в цій роботі ми провели докладне вивчення поведінки магнітоакустичних характеристик сполуки.

Приклади магнітопольових залежностей швидкостей акустичних мод $C_{44}(\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{b})$ та $(\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{a})$ при температурах $T \leq T_{CR}$ представлені на Рис. 3.1. Як видно, в полях H_{CR1} і H_{CR2} швидкості демонструють аномалії (скачки), які мають гістерезисний характер. Збільшення температури зміщує особливості в сторону менших полів. При цьому масштаб стрибків зменшується, а самі вони «розмиваються».



a)



b)

Рис. 3.1 Магнітопольові залежності швидкості акустичних мод C_{44} ($q||c, u||b$) (а) і ($q||b, u||a$) (б) кристалу $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$, виміряні при фіксованій температурі в інтервалі $1,7 K \leq T \leq 8,5 K$, $H||C_3$.

Варто відзначити, що величина стрибка в H_{CR2} перевищувала таку в H_{CR1} для більшості поперечних мод (Рис. 3.1,а). Саме тому особливість в H_{CR2} можна було надійно ідентифікувати практично до T_{CR} , а аномалію в H_{CR1} - тільки до 4,5 К. Приємним винятком виявилася поведінка не досліджуваної

раніше моди ($q||b$, $u||a$), для якої стрибок в H_{CR1} був істотно більше, ніж в H_{CR2} (Рис. 3.1,б). Це дозволило розширити діапазон спостереження аномалії в H_{CR1} до 5,8 К.

Поведінка намагніченості кристалу в полі $H || C_3$ підтвердила припущення про магнітну природу особливостей в звуці, які спостерігаються в полях H_{CR1} и H_{CR2} . Двоступеневі аномалії були виявлені на кривих залежності намагнічування від магнітного поля при температурах 2, 3, 4 і 4,5 К, (Рис. 3.2), на відміну від результатів, представлених в [65, 71], де була виявлена лише одна особливість.

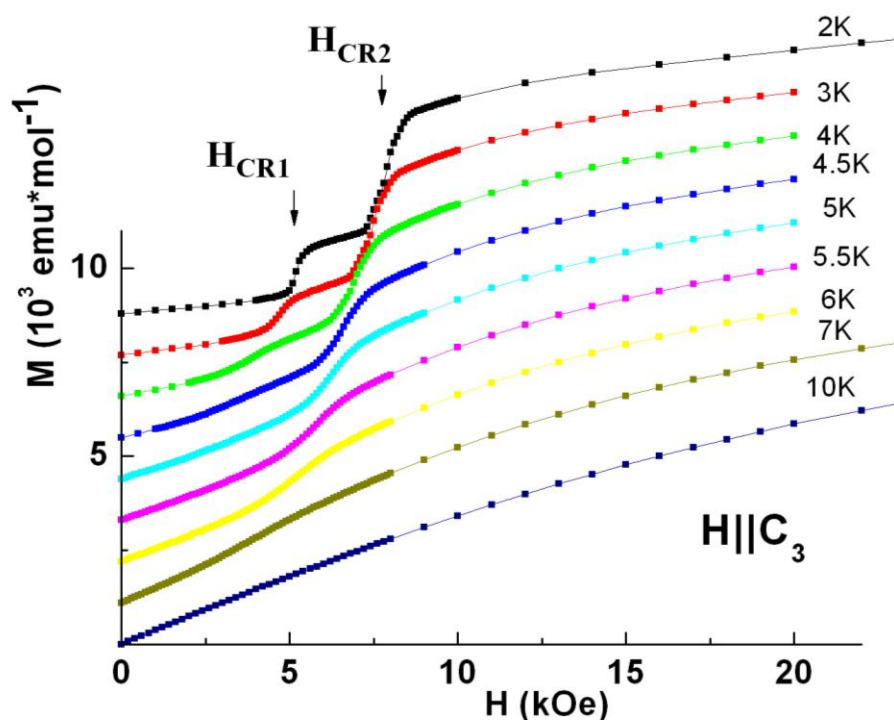


Рис. 3.2 Магнітопольові залежності намагніченості кристалу $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$, виміряні при фіксованій температурі в інтервалі $2 K \leq T \leq 10 K$, $H || C_3$.

Для більш високих температур ($T \leq 7 K$) залишається помітною тільки одна сходинка - в H_{CR2} . Значення H_{CR1} і H_{CR2} , отримані з акустичних і магнітних вимірювань, знаходяться в хорошій відповідності один з одним, (Рис. 3.3). Це свідчить, що особливості в магнітопольових залежностях швидкостей звуку та намагніченості обумовлені реалізацією в кристалі $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ магнітних (спін - реорієнтаційних) ФП.

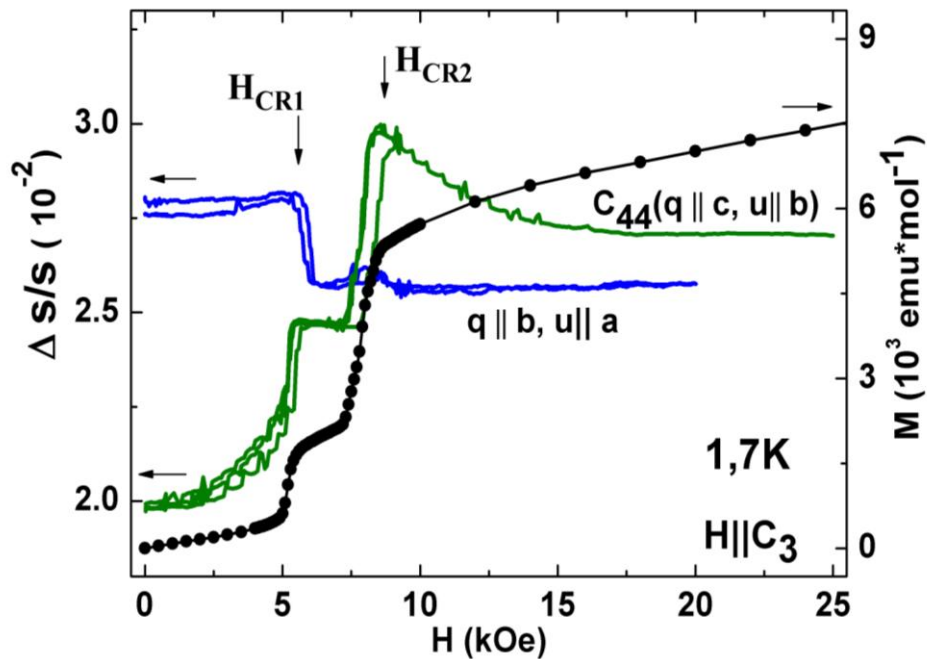


Рис. 3.3 Магнітопольові залежності швидкості акустичних мод C_{44} і моди ($q \parallel b$, $u \parallel a$) ($T = 1,7 \text{ K}$) та намагніченості ($T = 2 \text{ K}$), $H \parallel C_3$, кристалу $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$.

Переходи, ймовірно, супроводжуються виникненням магнітного неоднорідного стану, про що говорить гістерезисний характер аномалій, які відповідають цим перетворенням.

Перебудова магнітної структури кристалу, індукована полем $H \parallel C_3$, відбувається, як і в інших сполуках сімейства $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0,15; 0,25; 0,4$) [69, 40 – 41], шляхом послідовності як мінімум двох спін-реорієнтаційних ФП. Отже, зниження концентрації диспрозю в кристалі (від 40% до 10%) призводить лише до зменшення значень критичних полів - H_{CR1} і H_{CR2} , при цьому характер самих ФП, індукованих полем $H \parallel C_3$, ймовірно, не змінюється.

3.2.2 Поведінка швидкостей акустичних мод та намагніченості кристалу при зміні температури

Для відповіді на питання про те, яким чином в $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ відбувається спонтанна переорієнтація ЛП \rightarrow ЛО, чи виникає в ньому проміжна фаза, було вивчено поведінку магнітних та акустичних

характеристик сполуки при зміні температури за відсутності зовнішнього магнітного поля. Кристал $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, як і всі вивчені до теперішнього часу представники ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, не проявляє аномалії в точці магнітного впорядкування в температурній поведінці сприйнятливості χ_c , виміряної вздовж осі C_3 . Слабку особливість, що відповідає T_N , видно лише в температурній поведінці $\chi_{\perp c}$, (Рис. 3.4). Нижче T_N спостерігається зростання χ_c .

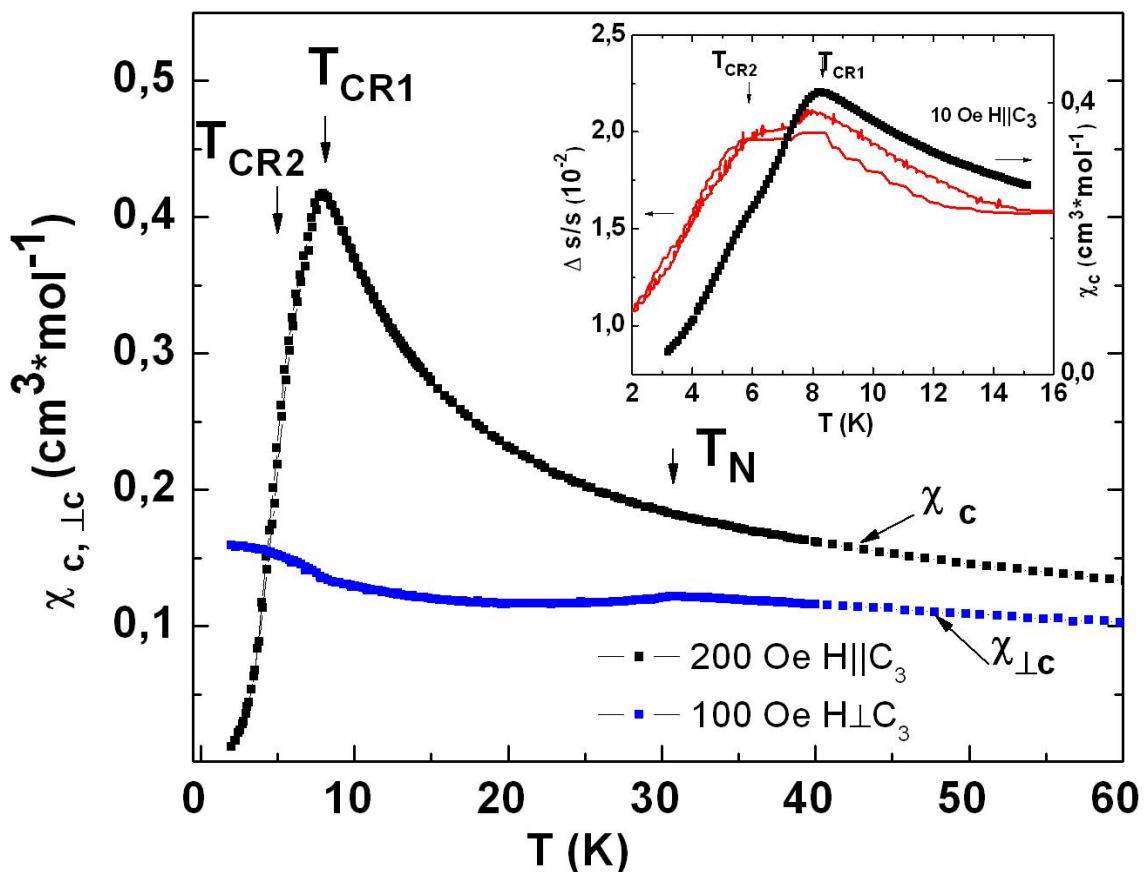


Рис. 3.4 Температурні залежності магнітної сприйнятливості кристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, виміряні вздовж напрямку осі C_3 — χ_c та перпендикулярно їй в базисній площині кристалу — $\chi_{\perp c}$. Вставка: температурні залежності сприйнятливості χ_c і швидкості C_{44} -моди поблизу спін-реорієнтаційних фазових перетворень.

При $T_{\text{CR1}} \approx 8$ К залежність χ_c досягає максимуму, потім йде різкий спад $\chi_c(T)$. Отримані дані про поведінку $\chi_{c,\perp c}$ в загальних рисах повторюють результати вимірювань [65, 71]. Однак при детальному вивченні залежності

$\chi_c(T)$ нижче $T_{CR1} \approx 8$ К було виявлено зміну її нахилу, важко помітну через велику крутизну цієї ділянки кривої (Рис. 3.4, вставка). Якщо припустити, що переорієнтація ЛП \rightarrow ЛО в $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ відбувається, як і в $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$, в два етапи, через проміжну магнітну фазу, то ця особливість, найімовірніше, пов'язана з другим реорієнтаційним ФП.

Для перевірки цього припущення скористаємося результатами акустичних експериментів. Наш досвід вивчення рідксноземельних фероборатів говорить про те, що в них аномалії поведінки пружних властивостей поблизу магнітних фазових перетворень часто яскравіші, ніж в поведінці магнітних характеристик. Наприклад, перехід в магнітовпорядкований стан при T_N , що майже не проявляється в сприйнятливості, прекрасно видно на температурних залежностях швидкостей всіх поперечних акустичних мод, (Рис. 3.5).

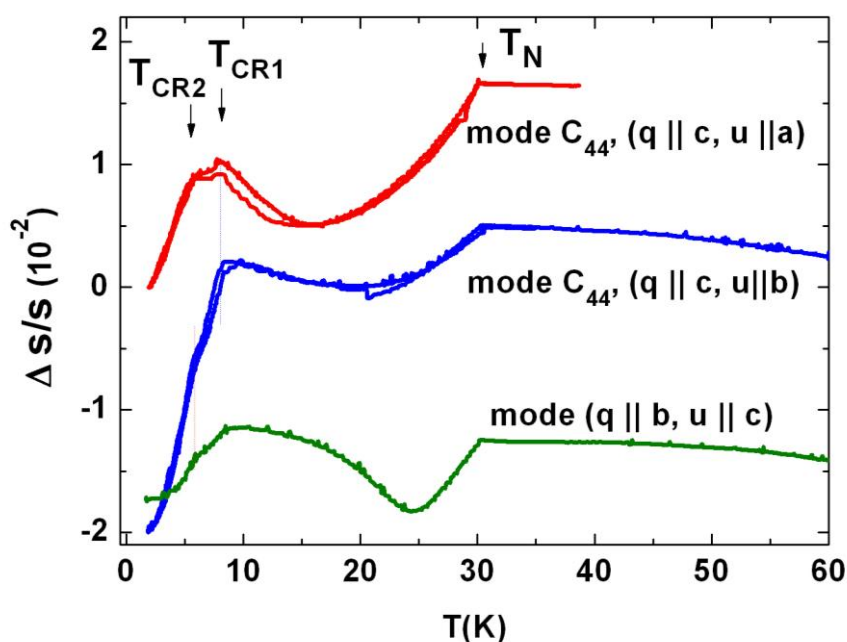


Рис. 3.5 Температурні залежності швидкостей деяких поперечних акустичних мод кристалу $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ при відсутності зовнішнього магнітного поля.

Така характерна поведінка швидкостей звуку поблизу T_N зареєстрована як для бінарних сполук $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0,25; 0,4$) [69, 70, 40, 41], так і для «чистого» фероборату Nd [39]. (Рис. 3.8,б),

В точці передбачуваної спонтанної спінової переорієнтації ЛП \rightarrow ЛО ($T_{CR1} \approx 8$ К) швидкості всіх поперечних мод зазнають досить сильного ($\leq 2\%$) пом'якшення, яке спостерігається до найнижчої температури експерименту 1,7 К (Рис. 3.5). Крім того, при $T_{CR2} \approx 6$ К на всіх залежностях видно досить різкий злам, що найкраще проявляється для моди C_{44} ($q \parallel c$, $u \parallel a$). Порівняння температур спостереження аномалій в звуці і сприйнятливості (T_{CR1} та T_{CR2}) виявляє їх досить гарну відповідність, (Рис. 3.4, вставка). Температурні залежності акустичних (Рис. 3.6), та магнітних характеристик (Рис. 3.7), виміряні в зовнішньому полі $H \parallel C_3$, демонструють «синхронне» зміщення особливостей в сторону низьких температур у міру збільшення поля.

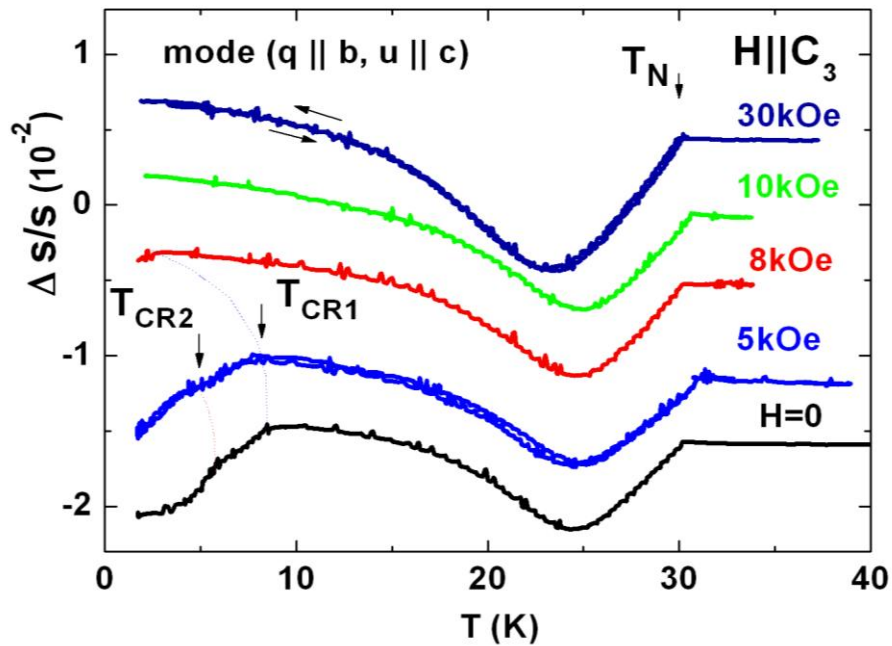


Рис. 3.6 Температурні залежності швидкості поперечної акустичної моди ($q \parallel b$, $u \parallel c$) $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ при різних значеннях зовнішнього магнітного поля $H \parallel C_3$.

Аномалії при T_{CR1} і T_{CR2} в поведінці намагніченості та швидкості звуку спостерігаються в полях до 8 і 5 кЕ відповідно. Така кореляція вказує на магнітну природу особливостей.

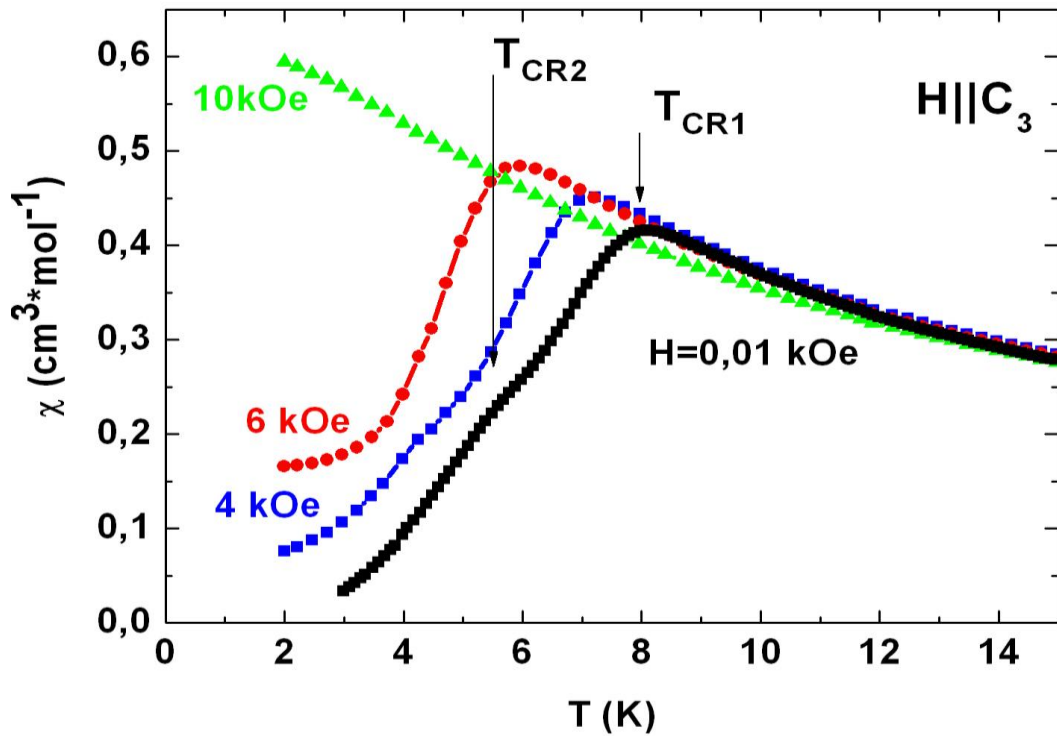


Рис. 3.7 Температурні залежності магнітної сприйнятливості χ_c кристалу $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(VO_3)_4$ при різних значеннях зовнішнього магнітного поля $H||C_3$.

Таким чином виявлено, що в досліджуваній сполуці нижче температури Нееля реалізується послідовність двох спонтанних магнітних фазових перетворень. Це означає, що перебудова магнітної структури в ній може відбуватися за сценарієм, аналогічним $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(VO_3)_4$. Нижче T_N система впорядковується з утворенням колінеарної антиферомагнітної структури з анізотропією типу ЛП, потім в інтервалі $T_{CR2} \leq T \leq T_{CR1}$ виникає проміжна [71] фаза, а низькотемпературна фаза (при $T \leq T_{CR2}$) - швидше за все, легковісна. Не виключено, однак, що при найнижчій температурі нашого експерименту 1,7 К перехід до легковісної магнітної конфігурації ще не завершився, оскільки температурні залежності всіх акустичних мод при цій температурі ще не вийшли на «насичення» (Рис. 3.5).

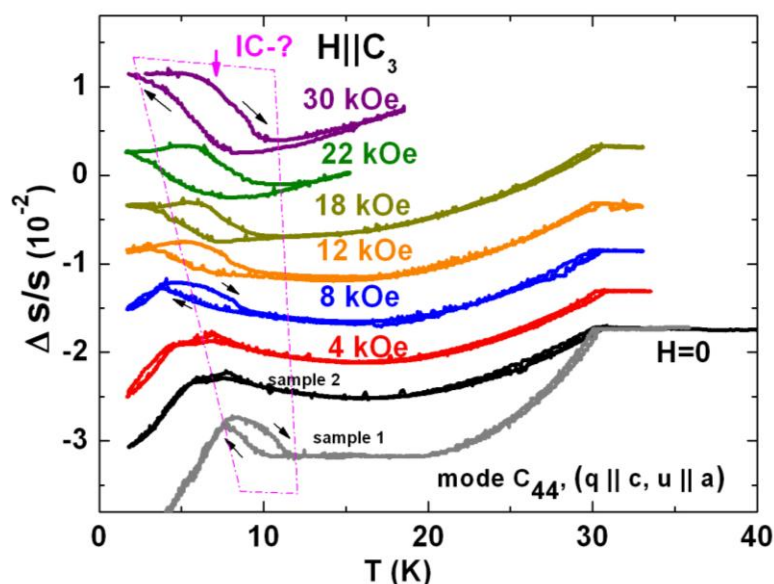
3.3 Неспівмірна спіральна структура

В роботі [73] висловлено припущення про можливість виникнення в $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ неспівмірної спіральної структури. Підставою для цього стало зареєстроване нижче 20 К аномальне зростання швидкостей всіх поперечних мод за відсутності зовнішнього поля (Рис. 3.5, Рис. 3.6). Аналогічна поведінка, спостерігалася в «чистому» $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, і пояснювалася як ФП з колінеарної ЛП магнітної фази в неспівмірну спіральну [39]. Цей ФП, згідно з нейтронними даними [74], в монокристалічному зразку $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ відбувався при $T_{\text{IC}} \approx 13$ К (на порошковому - при 19 К [75]). У досліджуваній сполуці досить високий вміст неодиму, і тому, при температурах вище точки спінової переорієнтації ЛП \rightarrow ЛО, перехід з колінеарної легкоплощинної магнітної структури в спіральну цілком можливий.

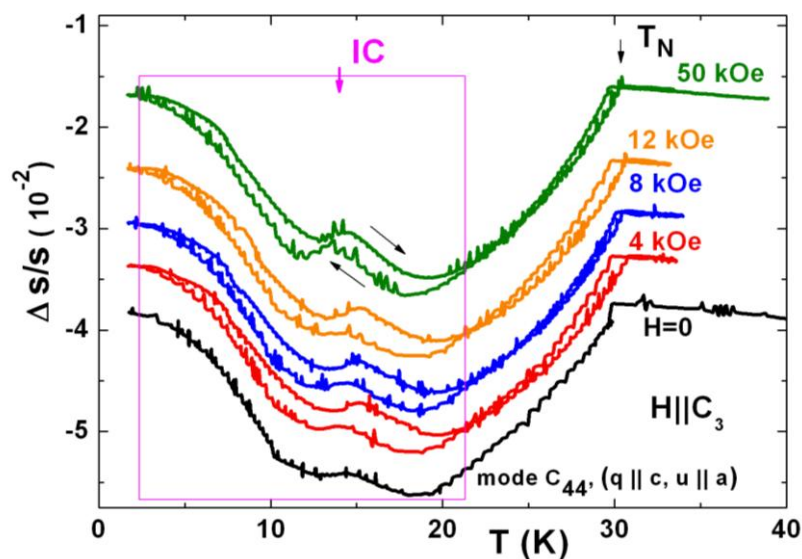
Також було виявлено, що аномальне зростання швидкості C_{44} -моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$) супроводжується температурним гістерезисом (Рис. 3.5, Рис. 3.8,а). Величина петлі гістерезису, як і в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, залежала від форми і розмірів зразка, а також від локальних напружень, що неминуче вносяться склейкою (Рис. 3.8,а, випадок $H = 0$). Це може бути обумовлено утворенням антиферомагнітної доменної структури, неоднорідної по об'єму зразка. Не виключена також можливість появи ще і сегнетоелектричних доменів, як, наприклад, в мультифероїку MnWO_4 [41], оскільки в феробораті неодиму, як було показано в [39], виникнення спіральної магнітної структури і електричної поляризації взаємопов'язані.

Дивним виявилось те, що магнітне поле $\mathbf{H} \parallel C_3$ посилювало гістерезис, що спостерігався для моди C_{44} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$), (Рис. 3.8,а). В той же час в «чистому» $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ніякого впливу поля $\mathbf{H} \parallel C_3$ на розмір гістерезисної петлі у моди такої ж конфігурації (Рис. 3.8,б) не спостерігалось.

Неспівмірна структура, що виникає в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, являє собою довгоперіодичну антиферомагнітну спіраль, магнітні моменти заліза та неодиму якої лежать в базисній площині кристалу.



a)



b)

Рис. 3.8 Температурні залежності швидкості акустичної моди C_{44} ($q \parallel c$, $u \parallel a$), виміряні при різних значеннях зовнішнього магнітного поля $H \parallel C_3$ в кристалах $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ a) і $NdFe_3(BO_3)_4$ b). Область можливого існування неспівмірної спіральної фази (IC) позначена пунктиром. Тому відсутність «реакції» на поле (≤ 50 кЭ), спрямоване перпендикулярно цій площині, може означати, що його енергії не достатньо для подолання енергії легкоплощинної магнітної анізотропії та зміни магнітної конфігурації, що склалася в кристалі, а також перебудови доменної структури, що утворилася. Відмінна від $NdFe_3(BO_3)_4$ реакція пружних характеристик на

зовнішнє магнітне поле $H \parallel C_3$, яка спостерігається в сполуці $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$, швидше за все, обумовлена присутністю іонів диспрозію, що мають легковісну одноіонну анізотропію. Наявність ще однієї пари магнітних підґраток ускладнює механізм взаємодії між підґратками кристалу і, відповідно, призводить до виникнення нових магнітних (можливо, сегнетоелектричних) фаз. Про це свідчить і та обставина, що гістерезисну поведінку, навіть за відсутності поля, демонструє тільки мода C_{44} ($q \parallel c$, $u \parallel a$)⁴, (Рис. 3.5, Рис. 3.9), в той час як в феробораті неодиму спостерігався гістерезис і на інших модах.

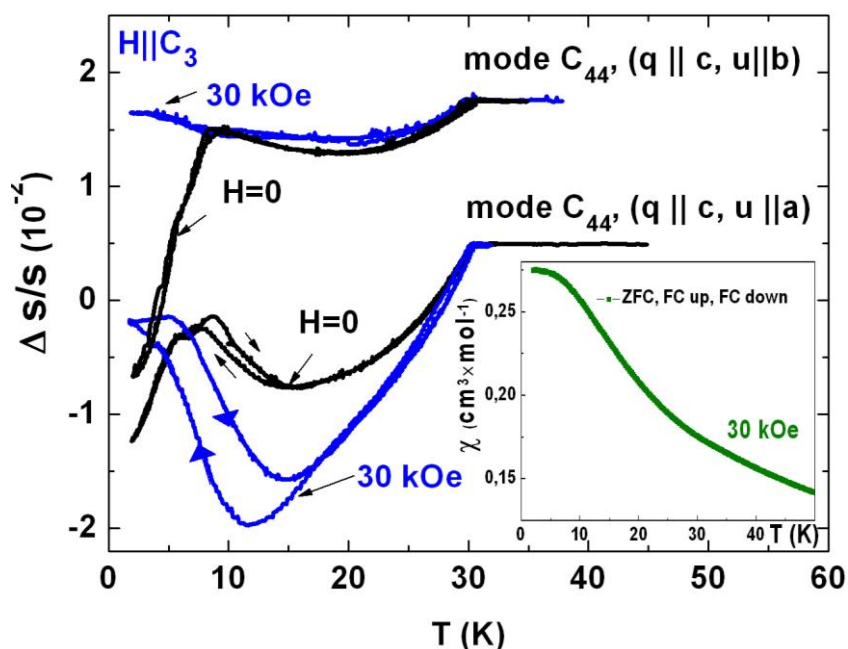


Рис. 3.9 Температурні залежності швидкості акустичної моди C_{44} , що збуджується хвилями ($q \parallel c$, $u \parallel a$) та ($q \parallel c$, $u \parallel b$), виміряні за відсутності магнітного поля і в магнітному полі $H = 30$ кЕ ($H \parallel C_3$) в кристалі $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$. Вставка: температурна залежність сприйнятливості χ_c в магнітному полі $H = 30$ кЕ.

⁴ В магнітовпорядкованій фазі зникає виродження моди C_{44} (Рис. 3.9, $H = 0$) і хвилі ($q \parallel c$, $u \parallel a$) та ($q \parallel c$, $u \parallel b$) стають нееквівалентними, тобто в магнітній групі кристалу втрачається вісь симетрії третього порядку, і магнітна структура, що виникає нижче T_N , не може бути легковісною (з напрямком легкої осі, співпадаючим з віссю C_3).

Можна запропонувати кілька можливих сценаріїв перебудови магнітної структури. Наприклад, нижче $T \leq 20$ К магнітні моменти неодиму та заліза утворюють плоску спіраль. Магнітні моменти диспрозію (які, в принципі, можуть становити певний кут з магнітними моментами заліза та неодиму) не змінюють свого положення в площині.

Потім при температурах нижче T_{CR1} і T_{CR2} відповідно, диспрозієві, а потім і неодимові моменти виходять з площини. Поле $H \geq H_{CR2}$, орієнтоване уздовж осі C_3 , повертає магнітні моменти неодиму в площину (зберігаючи спіральну конфігурацію), а магнітні моменти диспрозію підвертає в напрямку поля.

Не виключено також, що спіраль в магнітному полі $H \parallel C_3$ з плоскої може стати кінчною, як, наприклад, в $\text{Eu}_{0,55}\text{Y}_{0,45}\text{MnO}_3$ [76].

Ще одним аргументом на користь гіпотези про виникнення в досліджуваному кристалі спіральної структури може бути і той факт, що гістерезис подавляється полем $H \geq 8$ кЕ, прикладеним в базисній площині кристалу (Рис. 3.10).

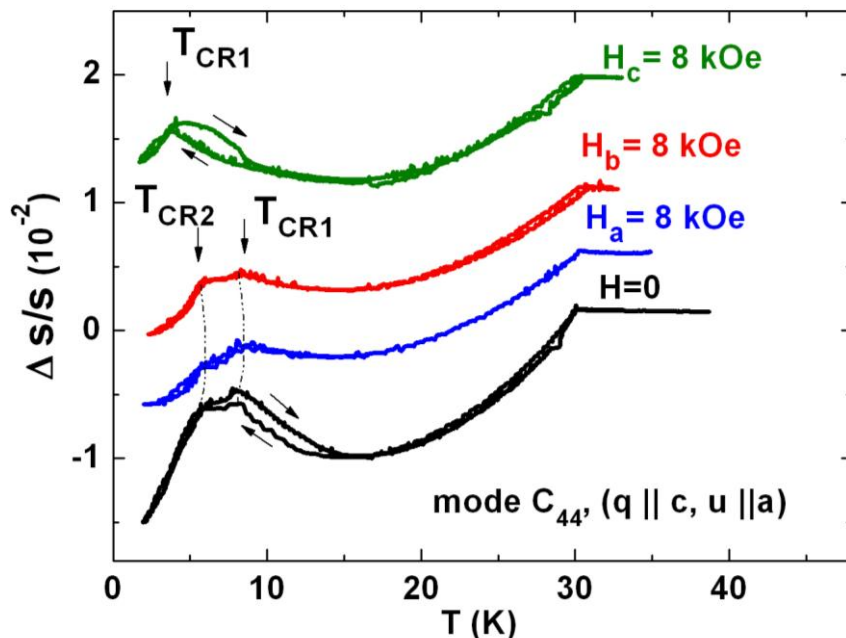


Рис. 3.10 Температурні залежності швидкості акустичної моди C_{44} ($q \parallel c$, $u \parallel a$), виміряні за відсутності магнітного поля і в магнітному полі $H = 8$ кЕ ($H \parallel C_3$), ($H \parallel C_2$) та ($H \perp C_3 \perp C_2$) в кристалі $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Це може бути пов'язано з переходом магнітної підсистеми кристалу з спіральної фази у флоп - фазу, аналогічно тому, що спостерігалось в $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [39].

Вимірювання магнітної сприйнятливості, проведені в дуже малому магнітному полі (10 Э) і в полі 30 кЭ ($\mathbf{H} \parallel C_3$), при охолодженні і нагріві не виявляють будь-яких аномалій у температурній залежності $\chi_c(T)$ в інтервалі передбачуваного існування спіральної фази, (див. вставки на Рис. 3.4, Рис. 3.9). Це не дивно, оскільки перехід в спіральну фазу не проявлявся і в поведінці відповідної сприйнятливості для «чистого» кристалу $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [77].

3.4 Фазова H-T діаграма $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ для $\mathbf{H} \parallel C_3$

На основі даних магнітних та акустичних експериментів, було побудовано низькотемпературну ділянку фазової $H-T$ діаграми кристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ для $\mathbf{H} \parallel C_3$ (Рис. 3.11).

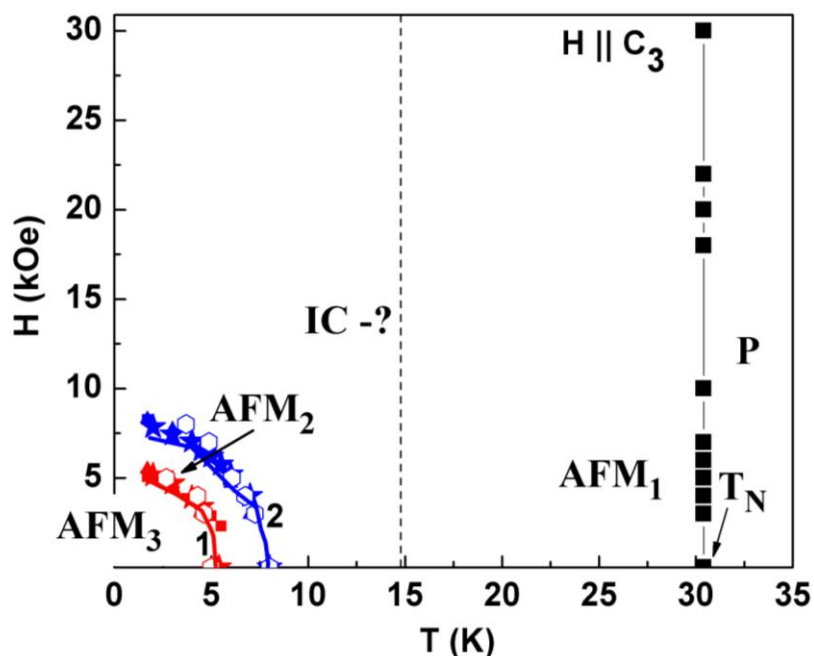


Рис. 3.11 Низькотемпературний фрагмент фазової $H-T$ діаграми кристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, ($\mathbf{H} \parallel C_3$). Область передбачуваної реалізації неспівмірної спіральної структури позначена пунктиром. Криві 1, 2 позначають границі магнітних фаз.

Діаграма, як і в разі $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, характеризується наявністю декількох ліній ФП і, відповідно, кількох магнітних фаз. Фазові діаграми цих сполук, в принципі, мають схожу будову, що обумовлено близькістю їх хімічних складів. Відмінності полягають в координатах границь магнітних фаз, що визначаються, природно, концентрацією іонів диспрозію. Крім того, високий, в порівнянні з $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, вміст неодиму розширює область існування легкоплощинної колінеарної фази і, ймовірно, дає можливість реалізуватися переходу до спіральної структури.

Слід відзначити, що дати однозначну відповідь на питання про існування в $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ переходу в неспівмірну магнітну фазу, а також точно визначити магнітну конфігурацію кожної фази, що реалізується в цьому кристалі, можуть, наприклад, експерименти з нейтронного розсіювання, аналогічні [74]. Крім того, не менш важливими є дослідження поведінки магнітоелектричної поляризації цієї сполуки, а також магнітооптичні дослідження, подібні [41], які могли б візуалізувати доменну структуру, яка виникає в кристалі.

Висновки до розділу 3

1. Вперше з високою точністю виміряно швидкості звуку в монокристалічному зразку рідкісноземельного фероборату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Розраховано компоненти тензору модулів пружності та п'єзоелектричного тензору.

2. Досліджено поведінку пружних і магнітних характеристик монокристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при низьких температурах і в зовнішньому магнітному полі $\mathbf{H} \parallel C_3$.

3. Показано, що при температурах $T \leq 6 \text{ K}$ ($T_{\text{CR}2}$) магнітне поле, спрямоване вздовж осі тригональної симетрії, індукує два слідуючих один за одним ФП, а в діапазоні температур 6 K ($T_{\text{CR}2}$) $\leq T \leq 8 \text{ K}$ ($T_{\text{CR}1}$) - тільки один ФП. В температурній поведінці швидкостей акустичних мод і магнітної сприйнятливості проявляється перехід магнітної підсистеми в магнітовпорядкований стан.

4. Виявлено, що спонтанна переорієнтація ЛП \rightarrow ЛО відбувається в кристалі в результаті двох спін - реорієнтаційних фазових перетворень.

5. Вперше побудовано фазову $H - T$ ($\mathbf{H} \parallel C_3$) діаграму сполуки $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Вона характеризується наявністю декількох ліній ФП і, відповідно, кількох магнітних фаз, що може бути обумовлено взаємодією між декількома магнітними підгратками кристалу.

6. Аргументовано можливість реалізації в сполуці спонтанного переходу в неспівмірну (спіральну) магнітну фазу.

РОЗДІЛ 4 П'ЄЗОМАГНІТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТОПРУЖНІ ЕФЕКТИ В МУЛЬТИФЕРОЇКУ $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Розділ присвячено дослідженню магнітопружних, магнітоелектричних та п'єзомагнітоелектричних ефектів в феробораті Sm в «неп'єзоактивній» конфігурації.

Вперше спостережено п'єзомагнітоелектричний ефект, що полягає в спільній дії магнітоелектричного та магнітопружного механізмів. Ефект існує в магнітовпорядкованому стані, в якому повна симетрія кристалу знижується відносно кристалографічної, внаслідок чого поява п'єзовідгуку в «неп'єзоактивній» конфігурації стає дозволеною.

В парамагнітному стані кристалу виявлено ПЕ ефект та досліджено механізми його виникнення в «неп'єзоактивній» конфігурації, в якій, з точки зору симетрії, його існування заборонено. Показано, що відгук пов'язаний з поверхнею, на якій симетрійні обмеження відсутні.

4.1 «Сприйнятливості обертання» в легкоплощинних фероборатах

Інтерес до вивчення рідкісноземельних фероборатів викликаний, в першу чергу, значними магнітоелектричними ефектами, що реалізуються в легкоплощинних фазах. Причина їх появи пов'язана з дуже малою анізотропією в базовій площині, наслідком чого виявляється значна величина «електричної сприйнятливості обертання» [33], тобто аномально сильна дія електричного поля на орієнтацію вектора антиферромагнетизму в базовій площині. У фероборатах Sm та Nd статичні вимірювання в монодомінізуючому полі виявляють величину поляризації ~ 500 мкКл/м² [33, 78]. З цієї ж причини в цих сполуках спостерігаються і гігантські значення магнітоємності ($\sim 100\%$) [33].

Наслідком малої базисної анізотропії є також і значна величина «деформаційної сприйнятливості обертання» - сильна залежність орієнтаційного стану спінової системи від деформації. В результаті в

магнітовпорядкованій фазі спостерігаються як гігантське перенормування ненульових компонент тензору п'єзоелектричних модулів (так званий п'єземагнітоелектричний ефект) [34, 35], так і поява нових тензорних компонент, відсутніх в парафазі [4].

Всі ефекти, пов'язані зі «сприйнятливостями обертання», зі збільшенням магнітного поля згасають внаслідок зростання жорсткості магнітної підсистеми. Проте дослідження магнітопольових залежностей магнітоємності та п'єземагнітоелектричного ефекту дозволяють, при відповідній геометрії експерименту, знайти параметри, що визначають інтенсивність магнітоелектричної та магнітопружної взаємодій [34, 35].

Перш, ніж перейти до викладення результатів дослідження поведінки пружних, п'єзоелектричних та п'єземагнітоелектричних характеристик самарієвого фероборату, введемо поняття п'єзоактивної та «неп'єзоактивної» конфігурацій. Набір орієнтацій зовнішніх (і внутрішніх) полів, для якого $e_{ij} \neq 0$ будемо називати п'єзоактивною конфігурацією. Доречі, для кристалічного класу 32, до якого відносяться РЗ фероборати, п'єзоактивними будуть конфігурації (E_x, u_{xx}) та (E_y, u_{xy}) (тут - u_{xx} та u_{xy} - деформації, які призводять до появи E_x та E_y компонент електричного поля відповідно). «Неп'єзоактивною» буде конфігурація (E_y, u_{yy}) , оскільки така комбінація не сумісна з симетрією C_2 , тому $e_{22} = 0$, і деформація u_{yy} не породжує електричне поле E_y .

4.2 Різновиди п'єзоелектричних ефектів в РЗ фероборатах

Класичний п'єзоелектричний ефект лінійно пов'язує електричне поле E та пружну деформацію u_{kl} [19]. В термодинамічному потенціалі ПЕ ефект представлений складовими типу $e_{i,kl} E_i u_{kl}$. Тензор п'єзомодулів $e_{i,kl}$ симетричний за двома останніми індексами і для його представлення

зазвичай використовуються позначення Фойгта. Структура тензору e_{ij} ($j = 1, \dots, 6$) визначається симетрією кристалічної решітки. Об'ємний ПЕ ефект можливий тільки при відсутності центру інверсії. Інші операції симетрії визначають кількість ненульових компонент тензору. У класі 32, до якого належить більшість фероборатів, відмінні від нуля лише п'ять компонент [19].

На відміну від класичного ПЕ ефекту, що носить об'ємний характер, можливо, в принципі, існування і «поверхневого п'єзоефекту». Він обумовлений тим, що на інтерфейсній поверхні кристалічного тіла втрачаються майже всі елементи симетрії, включаючи і центр інверсії.

У магнітовпорядкованих середовищах, що відносяться до класу мультифероїків, крім існування прямого класичного ПЕ ефекту, можливе існування і непрямого п'єзоефекту, що полягає в спільній дії магнітопружного та магнітоелектричного механізмів. Завдяки магнітопружності деформація змінює стан магнітних змінних і через магнітоелектричний зв'язок збуджує електричне поле (і навпаки). Цей ефект вперше був виявлений в феробораті самарію [34] і був визначений авторами як п'єзомагнітоелектричний ефект (ПМЕ).

Варто відзначити і можливість безпосереднього перенормування прямого ПЕ ефекту за участю магнітних векторів. Подібний процес спостерігався і в феробораті неодиму [35], проте перенормування п'єзомодуля при цьому не перевищувало 1%.

4.3 Феноменологічний опис ПМЕ в п'єзоактивній конфігурації легкоплосинних фероборатів

Спочатку розглянемо випадок виникнення ПМЕ в п'єзоактивній конфігурації. Основний стан в легкоплосинній фазі кристалу в присутності змінних електричного та пружного полів і в зовнішньому магнітному полі H описується термодинамічним потенціалом

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & F_0(L^2, L_z) + K \cos 6\varphi + \frac{1}{2} C_{11} u_{xx}^2 - \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} + e_{11} E_x u_{xx} + \frac{a}{2} (E_x \cos 2\varphi - E_y \sin 2\varphi) + \\ & + \frac{b}{2} ((u_{xx} + u_{xx}^0 - u_{yy}^0) \cos 2\varphi + u_{xy}^0 \sin 2\varphi) - MH \end{aligned} \quad (4.1)$$

тут φ - кут між векторами антиферомагнетизму і віссю x , e_{11} - п'єзоелектричний модуль. Перший доданок, не залежний від φ , відповідає за появу легкоплощинного антиферомагнітного впорядкування. Другий - характеризує анізотропію в базисній площині, наступні два члени - пружна енергія і внесок електричного поля, далі йдуть п'єзоелектричний внесок, магнітоелектрична та магнітопружна компоненти. В останню включено взаємодію як з пружною хвилею (u_{xx}), так і з неоднорідними статичними деформаціями (позначені верхнім індексом «0»). Заключний доданок - зеєманівська енергія. У рівномодульному наближенні вона дорівнює $\chi H^2 \sin(\varphi_H - \varphi)$ (χ - магнітна сприйнятливність, φ_H - кут між напрямком H і віссю x). Передбачається, що всі коефіцієнти в (4.1) не залежать від польових змінних і кута φ , проте в них присутня залежність від L , а, отже, від температури.

Умова стаціонарності $\partial \tilde{F} / \partial \varphi = 0$ означає, що φ є неявною функцією електричного поля та пружної деформації. Використовуючи стандартні

формули $\sigma_{xx} = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial u_{xx}} = C_{11} u_{xx} + e_{11} E_x + \frac{b}{2} \cos 2\varphi$ і $e = \partial \sigma / \partial E$ [19], для

ефективного п'єзомодуля отримуємо:

$$e_{11}^{eff} = e_{11} - b \sin 2\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial E} = e_{11} - \frac{ab \sin^2 2\varphi}{\partial^2 \tilde{F} / \partial^2 \varphi} \quad (4.2)$$

Використовуючи співвідношення $D = -4\pi \frac{\partial \tilde{F}}{\partial E}$ та $\varepsilon = \frac{\partial D}{\partial E}$ [19],

знаходимо ефективну діелектричну проникність

$$\varepsilon_{xx}^{eff} = \varepsilon_{xx} + 4\pi a \sin 2\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial E_k} = \varepsilon_{xx} + \frac{4\pi a^2 \sin^2 2\varphi}{\partial^2 \tilde{F} / \partial \varphi^2} \quad (4.3)$$

В ідеальному монодоменному кристалі при $H = 0$ в залежності від знака K вектор L розташовується уздовж осі x або y , або вздовж симетрично еквівалентних їм напрямків. При збільшенні магнітного поля до значення поля спін-флопу H_{sf} вектор L встановлюється під прямим кутом до H , причому, як правило, це відбувається скачком. При $\varphi_H \neq 0$ в поведінці електричних характеристик при наближенні до H_{sf} з'являються розходження, пов'язані з обнуленням другої похідної. Важливо відзначити, що запис термодинамічного потенціалу у вигляді (4.1) і наступні співвідношення, що впливають з нього, відносяться виключно до монодоменованого стану. Застосовувати їх до полідоменоного зразка простим алгебраїчним сумуванням вкладів окремих доменів можна тільки при відсутності міждоменої взаємодії (що з'являється, наприклад, внаслідок вкладу далекодіючих деформаційних полів). В іншому випадку в знаменниках формул (4.2, 4.3) з'являться перехресні члени, залежні від стану всіх доменів, і зовсім не очевидно, що при цьому можливість появи розбіжності збережеться.

Оскільки $H > H_{sf}$, то $\varphi \approx \varphi_H + \pi/2$, і кутові залежності δe_{11} і $\delta \varepsilon$ описуються в основному чисельником формул (4.2, 4.3). При $\varphi_H = 0, \pi/2$ чисельник в (4.2, 4.3) $\sin^2 2\varphi$ - прагне до нуля, що призводить до швидкого спаду реєстрованих при цих напрямках поля збільшень обговорюваних характеристик. Але при $\varphi_H = \pi/4$ чисельник максимальний, і спад відповідних величин здійснюється тільки за рахунок зростання зеємановської енергії. Саме тому в дослідженнях, мова про які піде нижче, практично всі експерименти проводилися при $\varphi_H = \pi/4$ (де φ_H - кут між напрямком H і віссю x). При такій геометрії експерименту з магнітопольових залежностей магнітоємності та п'єзомагнітоелектричного ефекту можливо визначити параметри магнітоелектричної та магнітопружної взаємодій [34, 35].

4.4 П'єзовідгук в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в «неп'єзоактивній» конфігурації.

Поверхневий п'єзоэффект

4.4.1. Феноменологічний опис

При магнітному впорядкуванні повна симетрія знижується відносно кристалографічної, внаслідок чого виявляється можливою поява п'єзовідгуку і в «неп'єзоактивних» конфігураціях. Що і було виявлено в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Нижче наведені феноменологічні аргументи і результати експериментального дослідження такої ситуації для конкретної геометрії в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Поведінку п'єзомодуля в «неп'єзоактивній» конфігурації зручно обговорювати в порівнянні з характеристиками ПЕ ефекту в п'єзоактивній конфігурації [34].

Актуальна частина неповного термодинамічної потенціалу, що дозволяє зробити необхідні оцінки, може бути записана у вигляді (4.1) [34]:

Обчислення п'єзомодуля проводиться за схемою наведеною в [19]: $\sigma_{kl} = \partial \tilde{F} / \partial u_{kl}$; $e_{ikl} = d\sigma_{kl} / dE_i$ (σ_{kl} - компонента тензору напружень). При виконанні другого диференціювання необхідно враховувати, що φ є неявною функцією E , а також u . В результаті для ефективних п'єзомодулів отримуємо:

$$\Delta e_{11} = e_{11}^{eff} - e_{11} = - \frac{ab \sin^2 2\varphi}{\partial^2 \tilde{F} / \partial \varphi^2} \quad (4.4)$$

$$e_{22}^{eff} = - \frac{ab \sin 4\varphi}{2\partial^2 \tilde{F} / \partial \varphi^2} \quad (4.5)$$

Тут і далі під e_{11} мається на увазі значення тензорної компоненти в парафазі.

За відсутності зовнішнього магнітного поля однорідний зразок нижче температури Нееля (T_N) розбивається на домени, що макроскопічно зберігають вихідну симетрію парафази. Усереднюючи (4.4), (4.5) по всьому

зразку, бачимо, що поділ конфігурацій на п'єзо- і «неп'єзоактивну» нижче T_N зберігається і e_{22}^{eff} (на відміну від Δe_{11}), як і слід було очікувати, обнуляється. Однак в кожному індивідуальному домені, за винятком обраних значень φ , має нульове значення. Ніякого протиріччя з симетрійною аргументацією цей факт не містить - в кожному антиферромагнітному домені вихідна симетрія парафази вже втрачена.

4.4.2 Особливості поведінки п'єзовідгуку в «неп'єзоактивній» конфігурації при зміні температури та зовнішнього магнітного поля

Метод вимірювання п'єзомодулю досить докладно описаний в роботі [34]. Товщини досліджуваних зразків вибиралися ~ 3 мм, що забезпечувало звукову затримку не менше 0.3 мкс і дозволяло відокремити аналізований сигнал від п'єзовідгуку, породженого пружною хвилею, що прийшла на вихідний інтерфейс.

При $H = 0$ в магнітовпорядкованій фазі парціальні концентрації різних доменів на збуджуючому інтерфейсі (площина (010)) залежать від передісторії, дефектності грані, швидкості охолодження та інших погано контрольованих факторів. З цих причин відгук в конфігурації E_y, u_{yy} , на противагу вимірюванням e_{11}^{eff} (див. [34]), мав характер нерегулярних сплесків при скануванні температури, що не відтворюються в різних циклах охолодження. Визначити якусь закономірність в його поведінці не вдалося.

Усі наведені нижче результати відносяться в основному до монодоменованого спін-флоп стану, що реалізується в полях $H > 1 - 1.5$ Тл. Варто нагадати, що в цьому стані $\varphi \approx \varphi_H + \pi/2$. На Рис. 4.1 представлено поведінку амплітуди і фази п'єзовідгуку в конфігурації E_y, u_{yy} , в залежності від φ_H при $T = 1,7$ К.

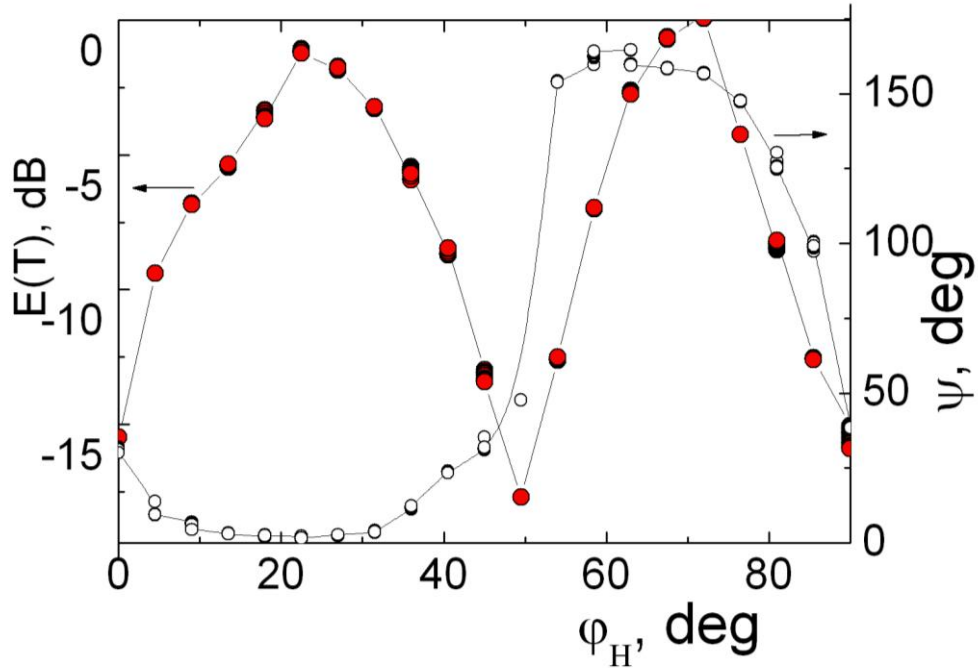


Рис. 4.1 Залежність амплітуди і фази п'єзовідгуку від орієнтації магнітного поля ($H = 1,2 \text{ T}$) в базовій площині. Заповнені символи – амплітуда, відкриті – фаза.

Для більш детального відтворення в області малих значень амплітуд результати наведені в логарифмічних координатах. Наявна практично повна відповідність поведінки відгуку E_y співвідношенню (4.5) - амплітуда періодична з періодом, близьким до $\pi/4$, а фаза з тією ж періодичністю змінюється на $\pm 180^\circ$. Максимуми сигналу спостерігаються при $\phi_H \approx (2n+1)(\pi/8)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Несподіваним виявилось відносно велике значення (-15-17) дБ мінімальної амплітуди відгуку - у відповідності з викладеними вище міркуваннями очікувався набагато глибший мінімум.

На Рис. 4.2 наведено первинні експериментальні дані, що представляють температурні варіації амплітуд (логарифмічний масштаб) та фаз відгуків в п'єзо- і «неп'єзоактивних» конфігураціях.

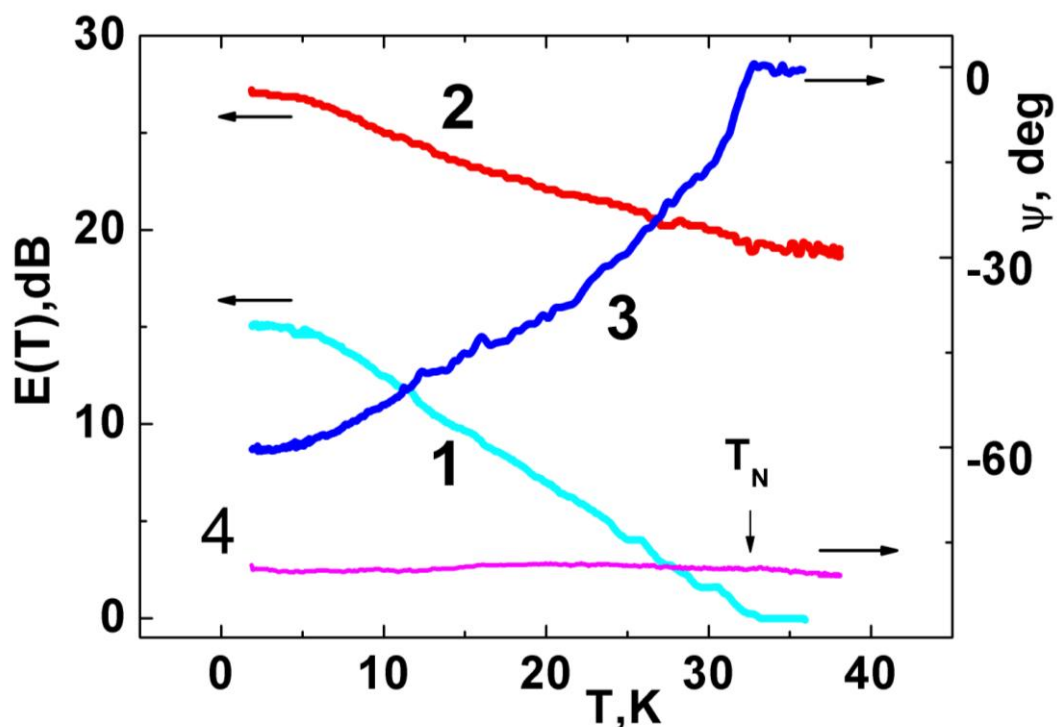


Рис. 4.2 Температурні варіації амплітуд (1, 2) (логарифмічний масштаб) та фаз (3, 4) відгуків в «неп'єзоактивній» (1, 3) і п'єзоактивній (2, 4) конфігураціях при оптимальних значеннях φ_H , що забезпечують максимальну амплітуду відгуку ($\varphi_H = \pi/8$ для конфігурації E_y, u_{yy} , та $\pi/4$ – для конфігурації E_x, u_{xx}). $H = 1.4$ Тл. Всі величини відраховані від відповідних значень при $T = T_N$ в конфігурації E_y, u_{yy} .

Ці результати отримані при оптимальних значеннях φ_H , що забезпечують максимальну амплітуду відгуку ($\varphi_H = \pi/8$ для конфігурації E_y, u_{yy} , та $\pi/4$ - для конфігурації E_x, u_{xx}).

Безпосередньо вимірюваними в експерименті величинами є відносні зміни обговорюваних параметрів в кожній конкретній конфігурації. Їх взаємне положення досить просто визначається з використанням співвідношень (4.4), (4.5) (див. нижче). Зокрема, на Рис. 4.2 амплітуди і фази сигналів відраховані від значень, що характеризують відгук при $T = T_N$.

Звертаємо увагу на такі особливості.

Розмах температурних варіацій амплітуди E_y близький до варіацій діаграми обертання (див. Рис. 4.2, крива 1 і Рис. 4.1). Це означає, що в

мінімумі діаграми обертання амплітуда відгуку невідомої природи (\tilde{E}_y) від температури практично не залежить. Більш того, цей сигнал існує без помітних змін рівня аж до розплавлення акустичного сполучного ($T > 100$ K), і немає підстав вважати, що при якійсь температурі він зникне.

В п'єзоактивній конфігурації фаза сигналу при переході через T_N практично не змінюється. Отже, робоча частота досить низька порівняно з характерними для антиферромагнетика релаксаційними частотами, і фази як прямого, так і непрямого ПЕ ефектів збігаються. Цією ж фазою, в силу співвідношень (4.4), (4.5), характеризується і спін-залежний відгук в «неп'єзоактивній» конфігурації. Фаза сигналу \tilde{E}_y при $T > T_N$ також не змінюється, і можна думати, що і при $T > T_N$ вона зберігається. Однак нижче T_N відгук E_y зазнає значних змін фази ψ в сторону зменшення ($\sim 60^\circ$). Природна інтерпретація зазначених особливостей така - в антиферромагнітному стані відгук E_y представляє суму двох сигналів, зсунутих по фазі один відносно одного на фіксовану величину, що перевищує, в крайній мірі, $\pi/3$. Фаза ж результуючого коливання еволюціонує виключно в результаті зміни співвідношення амплітуд цих сигналів:

$$E_y = \tilde{E}_y + E_{ME} = e_{22}^{res} u_{yy} = [e_{y2} + e_{22}^{eff} \exp(-i\psi_0)] u_{yy} \quad (4.6)$$

В (4.6) під E_{ME} розуміється поле, що з'являється в результаті п'єземагнітоелектричного ефекту. Крім того, введені результуючий п'єзомодуль e_{22}^{res} та п'єзомодуль e_{2y} , що зв'язує \tilde{E}_y з u_{yy} (використано нестандартне позначення, що підкреслює нестандартність цього коефіцієнту). Незалежна від температури фаза сигналу \tilde{E}_y прийнята за початок відліку, а запізнювання E_{ME} відносно \tilde{E}_y враховується приписуванням величині e_{22}^{eff} зі співвідношення (4.5) фазового множника з фіксованою величиною ψ_0 .

4.4.3 Поверхневий п'єзоефект

Обговоримо спочатку можливі причини появи п'єзовідгуку в «неп'єзоактивній» конфігурації парамагнітної фази, зумовлені особливостями експерименту. Досить мало ймовірний сценарій пов'язаний з обмеженістю поперечного перерізу звукового пучка. При зміщенні в пучку u_{yy} на його кордонах безумовно існують області з ненульовою п'єзоактивною деформацією u_{yx} , що є джерелом поля E_y . При цьому діаметрально протилежні ділянки перерізу циліндричного звукового пучка породжують сигнали, що взаємно компенсуються в симетрично розташованому реєструючому електроді. Однак при відхиленні перерізу від строгої циліндричності (неоднорідність акустичної склейки) з'являється розкомпенсація і такий механізм виникнення п'єзовідгуку, в принципі, можливий. Однорідність склейки є погано контрольованим параметром, і при цьому варто було б очікувати невідтворюваність результатів в різних вимірювальних циклах, чого фактично не спостерігалось. І головне - при такому сценарії неможливо пояснити появу фазового зсуву між \tilde{E}_y та E_{ME} .

До появи \tilde{E}_y могло б призвести також і відхилення хвильової нормалі від необхідного напрямку при неточній кристалографічній орієнтації як зразка, так і лінії затримки. Однак і в цьому випадку, будь-який фазовий зсув між \tilde{E}_y та E_{ME} повинен бути відсутнім.

Фундаментальними механізмами виникнення \tilde{E}_y є флексоелектрика [79] та поверхневий п'єзоефект [80].

Флексоелектрика - це виникнення поляризації в діелектричному середовищі під дією неоднорідної деформації. При малих збудженнях флексоелектричний зв'язок виражається лінійним співвідношенням між поляризацією та градієнтом деформації: $P_m = \mu_{mlik} \partial u_{ik} / \partial x_l$. Четвертий ранг флексоелектричного тензору μ_{mlik} дозволяє існування ефекту при будь-якій симетрії, в тому числі і в центросиметричному середовищі. Нескладно переконатися, що в класі 32 компонента μ_{yyyy} , аналогічно відповідній

компоненті тензора модулів пружності, відмінна від нуля. При $\mu < 0$ флексоелектричний відгук на 90° випереджає п'єзоелектричний. Якісно зв'язок появи відгуку \tilde{E}_y з флексоелектричним ефектом цілком допустимий, і проблема зводиться до кількісного порівняння. Теоретичні оцінки і доступні результати вимірювань для монокристалів зі стандартними величинами діелектричної проникності (~ 10) показують, що значення флексоелектричного коефіцієнту μ не перевищують 10^{-8} Кл/м (див. огляд [34], табл. 2.2). Стосовно звуку, флексоелектрична взаємодія формально зводиться до ефективної п'єзоелектричної з незалежним від частоти п'єзомодулем ($e^{\text{eff}} = \mu q$, q - хвильове число). При використаних в роботі частотах величина e^{eff} відповідно до [79], не перевищить 10^{-3} Кл/м². Враховуючи, що в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $e_{11} \approx 1.4$ Кл/м² [34], на Рис. 4.2 видно, що значення e^{eff} більш ніж на два порядки менше реально спостережуваного ($e_{y2}(T_N) \approx 0.15$ Кл/м²). Якщо не припускати в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ аномально великого флексоелектричного зв'язку, то від цієї гіпотези слід відмовитися.

Термін «поверхневий п'єзоэффект» має на увазі його відміну від класичного ПЕ ефекту, що носить об'ємний характер. Він обумовлений тим, що на інтерфейсній поверхні кристалічного тіла втрачаються майже всі елементи симетрії, включаючи і центр інверсії. Наприклад, в обговорюваній геометрії в кристалі класу 32 «втрачені» осі симетрії як третього, так і другого порядків. Відсутність симетрійних обмежень дозволяє появу п'єзовідгуку практично в будь-якій конфігурації, в тому числі і в обговорюваній, і питання як і раніше зводиться до кількісних оцінок. Проведені в роботі [80] розрахунки для кубічних перовскітних наноструктур (кілька атомних шарів) показали, що очікувана величина ефективного п'єзомодулю знаходиться на рівні 0.1 Кл/м², що цілком узгоджується з нашим результатом. Хоча наші експерименти виконані на макроскопічних об'єктах, використана методика, як ми вважаємо, виділяє саме поверхневий внесок.

Поява фазового зсуву між \tilde{E}_y та E_{ME} в такому сценарії на якісному рівні також цілком зрозуміла. Поверхневий п'єзоэффект формується на довжинах,

що зрівнюються з міжатомними, і фаза пов'язаного з ним відгуку, з точністю до електромагнітної затримки, збігається з фазою u_{yy} . Область формування об'ємного ПЕ ефекту, в тому числі п'єзомагнітоелектричного, поширюється, мабуть, на товщини δ , які можна порівняти з довжиною хвилі, що і призводить до відставання E_{ME} від поверхневого відгуку на кінцеву частку періоду ($\psi_0 \sim q\delta$).

Як зазначалося вище, фізично реєстрованими в експерименті величинами є амплітуди і фази електричних полів. В силу лінійності задачі їх відносні зміни збігаються з відносними змінами тензорних компонент, які нас цікавлять, і тому в подальшому буде використана «тензорна» термінологія. Температурні варіації модуля комплексного параметра $k = e_{22}^{res}(T)/e_{y2}(T_N)$ наведені на Рис. 4.3. Розділимо k на квадратурну

$$\frac{e_{22}^{res} \sin \psi}{e_{y2}(T_N)} = \frac{e_{22}^{eff} \sin \psi_0}{e_{y2}(T_N)} \quad (4.7)$$

та синфазну

$$\frac{e_{22}^{res} \cos \psi}{e_{y2}(T_N)} = \frac{e_{y2}(T)}{e_{y2}(T_N)} + \frac{e_{22}^{eff} \cos \psi_0}{e_{y2}(T_N)} \quad (4.8)$$

частини. Фазовий зсув ψ_0 близький до $\pi/2$, тому квадратурна складова практично збігається з $e_{22}^{eff}/e_{y2}(T_N)$ (Рис. 4.3). Для знаходження температурної залежності $e_{y2}(T)$ необхідно знати більш точне значення ψ_0 . Невідомо, як поверхневий ПЕ ефект модифікується в магнітовпорядкованому стані.

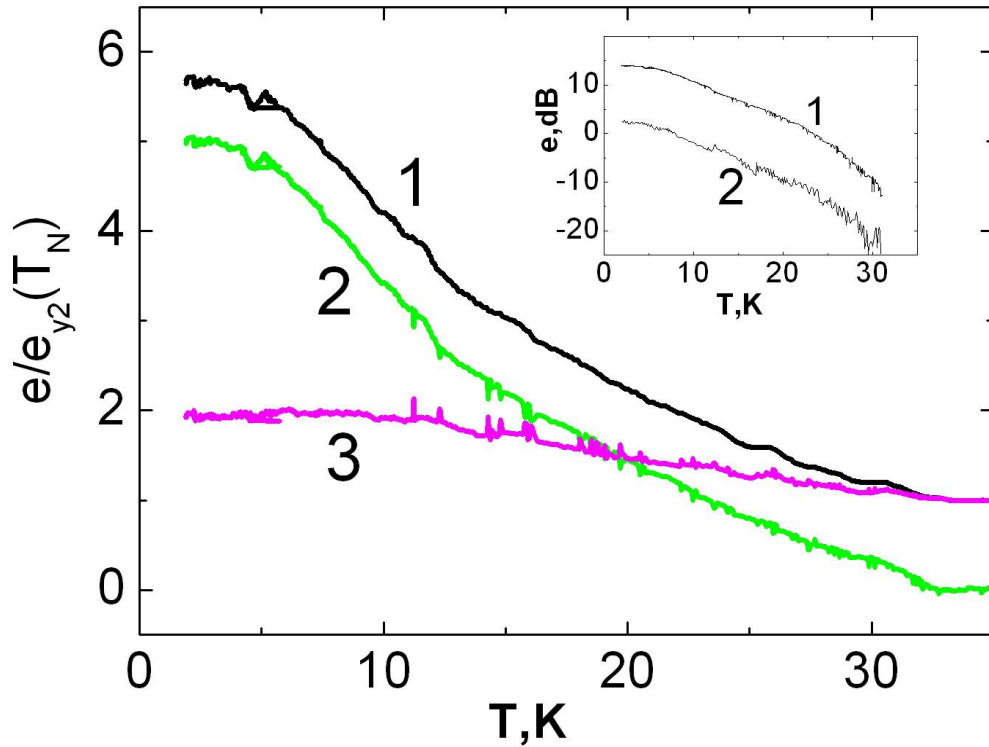


Рис. 4.3 Температурні зміни e_{22}^{res} (крива 1), e_{22}^{eff} (2) і e_{y2} (3). Всі величини нормовані на $e_{y2}(T_N)$. Вставка – температурні залежності $e_{22}^{eff}/e_{y2}(T_N)$ (крива 1) та $\delta e_{11}/e_{11}$ (2). Зсув між кривими 13 ± 1 dB.

Якщо припустити, що його варіації подібні варіаціям п'єзомагнітоелектричного вкладу, вивченого в [34], і в магнітовпорядкованій фазі він збільшується приблизно вдвічі, то ми повинні прийняти ψ_0 в інтервалі ($75^\circ - 80^\circ$). Використовуючи (4.4), (4.5), для залежностей, отриманих при оптимальних ϕ_H , можна написати $\{\Delta e_{11}/e_{11}\}e_{11}/2e_{y2}(T_N) = \{e_{22}^{eff}/e_{y2}(T_N)\}$.

Безпосередньо вимірювані в цій рівності параметри відзначені фігурними дужками, і їх температурні або магнітопольові залежності повинні збігатися з точністю до масштабного множника. Тому в логарифмічних координатах ці залежності повинні бути представлені конгруентними лініями, зсунутими на величину, яка визначається співвідношенням між e_{11} і $e_{y2}(T_N)$. Вставка на Рис. 4.3 демонструє справедливість цього висновку. Зсув близький до (13 ± 1) дБ, що з урахуванням 2 в масштабному множнику дає співвідношення $e_{11}/e_{y2}(T_N) \approx 10$. Прямі вимірювання методом порівняння в

межах похибки дають таке ж співвідношення. Представлені на Рис. 4.2 результати наведені з використанням цього значення і з параметром запізнювання $\psi_0 = 80^\circ$.

Магнітопольові залежності амплітуд і фаз сигналів, виміряних при оптимальних значеннях φ_H і $T = 1.7$ К, наведені на Рис. 4.4.

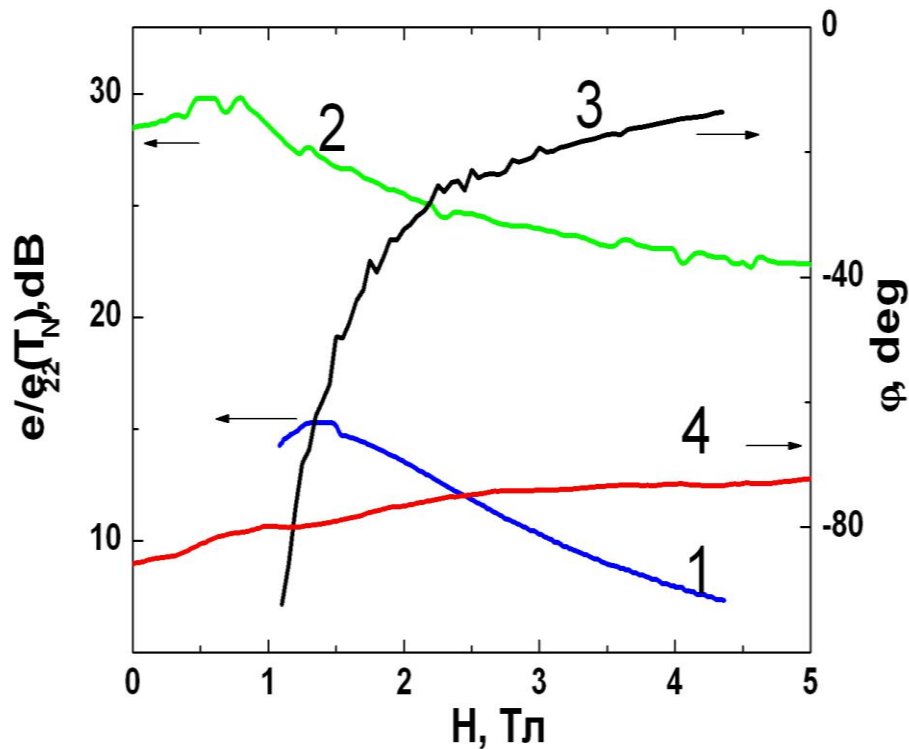


Рис. 4.4 Магнітопольові залежності амплітуд (1, 2) та фаз (3, 4) відгуків в «неп'єзоактивній» (1, 3) і п'єзоактивній (2, 4) конфігураціях. $T = 1.7$ К. Нормування та значення φ_H ті ж, що і на Рис. 4.2.

Результати для «неп'єзоактивної» конфігурації E_y, u_{yy} представлені тільки для значень H , що перевищують поле спін-флону. Взаємне положення кривих на Рис. 4.4 для різних конфігурацій визначено узгодженням з Рис. 4.2 при $T = 1.7$ К і $H = 1.4$ Тл. Вчинивши як і раніше, розділяємо результуючий комплексний п'єзомодуль на синфазну і квадратурну компоненти (Рис. 4.5).

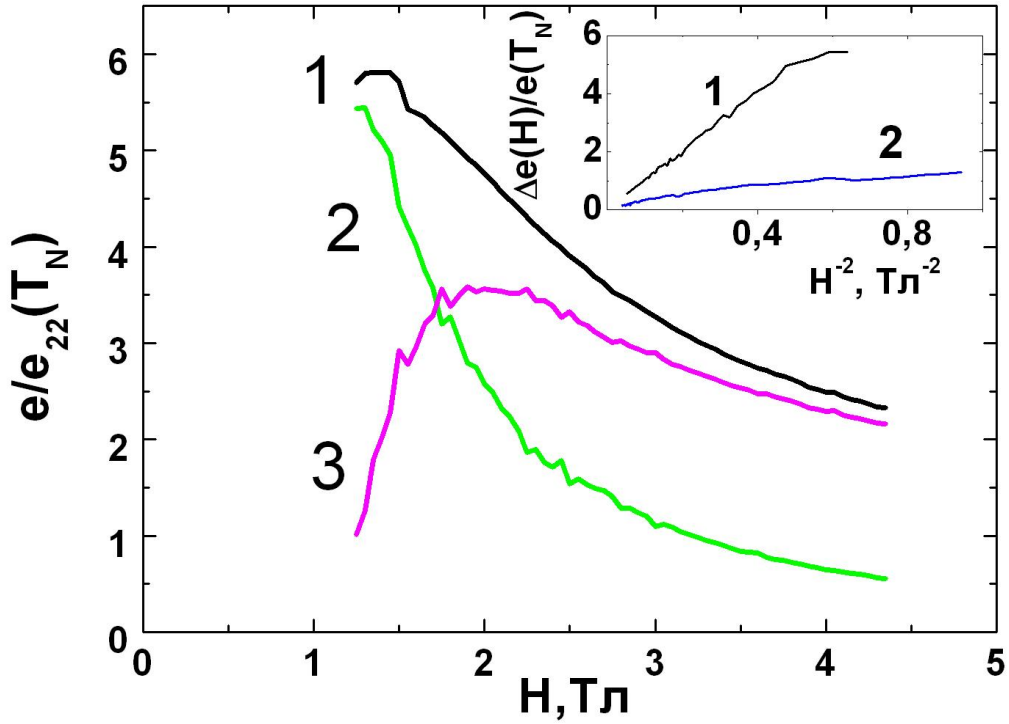


Рис. 4.5 Магнітопольові варіації e_{22}^{res} (крива 1), e_{22}^{eff} - (2) і e_{y_2} - (3). Всі величини нормовані на $e_{y_2}(T_N)$. Вставка - $e_{22}^{eff}/e_{y_2}(T_N)$ (крива 1), $\delta e_{11}/e_{11}$ (2). Співвідношення нахилів апроксимуючих прямих 5 ± 0.5 .

Остання, згідно (4.4), (4.5), при збільшенні H має спадати як квадрат магнітного поля ($\partial^2 F / \partial \varphi^2 \approx \chi H^2$), що і демонструє вставка на Рис. 4.5, залежність- $e_{22}^{eff}/e_{y_2}(T_N)$ на якій добре апроксимуються лінійною функцією від H^2 . На тій же вставці наведена аналогічна залежність для збільшення п'єзомодуля в конфігурації E_x , u_{xx} . В області досить великих полів ($H > 2,5$ Тл) закон її зміни також близький до лінійного. Співвідношення нахилів цих залежностей ($5 \pm 0,5$) узгоджується з наведеною вище оцінкою $e_{11}/e_{y_2}(T_N)$.

4.4.4 Особливості поведінки швидкості поздовжнього звуку в зовнішньому магнітному полі

Обговоримо тепер поведінку швидкості поздовжнього звуку. Для її обчислення в обговорюваній конфігурації, аналогічно [34], знайдемо похідну $d\sigma_{yy}/du_{yy}$, як і раніше враховуючи неявну залежність φ від \mathbf{E} і \mathbf{u} . Варто також

відзначити, що швидкість звуку - це об'ємна характеристика, і внесок поверхневих ефектів тут практично відсутній при використовуваних товщинах зразків. В результаті магнітопружний внесок у зміну швидкості звуку може бути описаний виразом:

$$\frac{\Delta s}{s} = - \frac{b^2 \sin^2 2\varphi}{\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} + \frac{4\pi a^2}{\varepsilon_{\perp}} \cos^2 2\varphi} \cdot \frac{1}{2\rho s_{Ly}^2} \quad (4.9)$$

В (4.9) ε_{\perp} - діелектрична проникність парафази в базовій площині, ρ - щільність, s_{Ly} - швидкість поздовжнього звуку вздовж осі у.

Магнітопольові залежності швидкості звуку в конфігурації E_y, u_{yy} в порівнянні з даними для конфігурації E_x, u_{xx} наведені на Рис. 4.6.

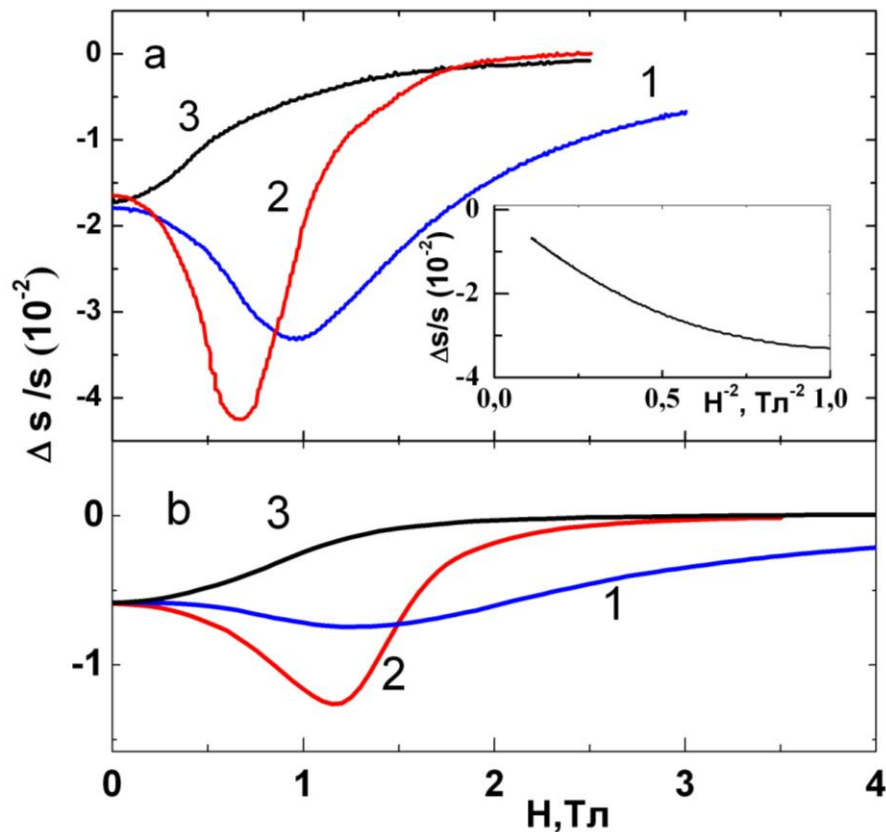


Рис. 4.6. Магнітопольові зміни швидкості звуку ($T = 1.7$ K) поляризації u_{yy} (панель a) і u_{xx} (панель b). 1 - $\varphi_H = \pi/4$, 2 - $\varphi_H = \pi/2$, 3 - $\varphi_H = 0$, Вставка - залежність $\Delta S/S(H^{-2})$ при збудженні u_{yy} та $\varphi_H = \pi/4$.

Спін-залежний внесок в швидкість звуку в обох конфігураціях в спін-флоп стані ($H > 1.5$ Тл) максимальний при $\varphi_H = \pi/4$. Це узгоджується як з формулою (4.9), так і з відповідним виразом для $\Delta s/s$, наведеним в [34]. Видно, що масштаб ефекту в першому випадку в кілька разів перевищує такий для другого. Причина цього полягає в наступному. Як показано в [34], поведінка $\Delta s/s$ визначається двома протилежно діючими факторами - посиленням за рахунок перенормування п'єзомодуля в магнітовпорядкованій фазі і пом'якшенням внаслідок магнітопружності. Цей висновок справедливий для будь-якої геометрії експерименту. На осі x ці два фактори в значній мірі компенсують один одного, в той час як на осі y при $\varphi_H = \pi/4$ внесок п'єзоефекту повністю пригнічений і залишається в чистому вигляді тільки магнітопружна взаємодія. Високопольове крило $\Delta s/s$ при цьому також практично лінійно залежить від H^{-2} (Рис. 4.6,а, вставка).

Використовуючи значення $\rho s_{Ly}^2 = 327$ ГПа [68] та $\chi \approx 5.4 \cdot 10^{-4}$ [33], з нахилу лінійної апроксимації отримуємо величину $b \approx 1.45 \cdot 10^7$ Дж/м³. Це значення близьке до попередньої оцінки [34] ($b \approx 1.7 \cdot 10^7$ Дж/м³).

З представлених на Рис. 4.6 результатів видно, що швидкість звуку при $\mathbf{q} \parallel \mathbf{H}$ в області полів, що передують спін-флоп переходу, проходить через досить глибокий мінімум. Можливо, цей ефект обумовлений взаємодією звуку з доменними стінками, які в передперехідній області шикуються ортогонально прикладеному полю.

Висновки до розділу 4

1. Вперше виявлено п'єзомагнітоелектричний ефект в антиферромагнетиках в «неп'єзоактивній» конфігурації та дано його феноменологічний опис. Досліджено прояви ПМЕ ефекту в феробораті $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Показано, що ефект виникає в монодоменизованій фазі кристалу, і є результатом спільної дії магнітоелектричного та магнітопружного механізмів.

2. Вперше зареєстровано поверхневий п'єзоелектричний ефект в парамагнітній фазі кристалу $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Оцінено його інтенсивність, яка виявилася на порядок меншою, ніж інтенсивність об'ємного п'єзоелектричного ефекту.

3. Проведено дослідження змін швидкості повздожнього звуку в «неп'єзоактивній» конфігурації в залежності від напрямку зовнішнього магнітного поля, прикладеного в базисній площині кристалу. Показано, що при певному значенні кута відхилення магнітного поля від осі симетрії другого порядку поведінка швидкості повздожнього звуку в монодоменизованій фазі зумовлена суто магнітопружною взаємодією. Визначено величину коефіцієнта магнітопружного зв'язку $b \approx 1.45 \cdot 10^7$ Дж/м³.

РОЗДІЛ 5 П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИЙ ТА П'ЄЗОМАГНІТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТИ В LiCoPO_4

Антиферромагнітні літєві фосфати перехідних елементів тривалий час знаходяться в зоні підвищеної уваги наукової спільноти. Причина полягає не стільки в затребуваності цих сполук при виготовленні елементів живлення мобільних пристроїв, скільки у важкій сумісності експериментально визначеної магнітної структури з усталеними уявленнями про їх кристалічну будову.

Рентгенографічні [46, 48] та нейтронографічні [50] дані, отримані на полікристалічних зразках, відносять LiCoPO_4 до центросиметричної ромбічної системи класу mmm (D_{2h}) з чотирма формульними одиницями в елементарній комірці. Температура Нееля за різними даними $21 \div 22$ К. Симетрійно всі магнітні іони повинні знаходитися в кристалографічно еквівалентних позиціях, даючи в результаті повністю скомпенсований антиферромагнітний стан. Ранні нейтронні дослідження [50] начебто підтвердили це, визначивши його як чотирьохпідграткову колінеарну структуру зі спінами, що направлені вздовж осі b .

Більш ретельні експерименти [53] виявили невелике ($\sim 4^\circ$) однорідне відхилення вектора антиферромагнетизму від цієї осі. В [53] також зазначено, що «приготувати» однодоменний стан в LiCoPO_4 можна охолодженням в магнітному полі $H \parallel b$ без накладення додаткового електричного зміщення. Можливість такої монодоменізації передбачає існування магнітного моменту, паралельного прикладеному полю. Прямі вимірювання намагніченості [54] підтвердили цей висновок. Фактично LiCoPO_4 виявився слабким феримагнетиком з дуже невеликим незкомпенсованим моментом ($\sim 10^{-5}$ Тл), орієнтованим вздовж осі b .

Пояснити появу незкомпенсованого моменту, залишаючись в рамках прийнятого кристалічного класу, можна тільки в припущенні багатокomпонентності параметру порядку при магнітному переході і

наявності не менше двох антиферромагнітних мод [81, 82]. Але підтвердження їх існування ті ж нейтронні дані [53] не дають. Вирішення зазначеного протиріччя виглядало б набагато простіше при відмові від віднесення LiCoPO_4 до класу D_{2h} .

Незважаючи на проблеми з інтерпретацією результатів магнітних досліджень, LiCoPO_4 внаслідок своєї передбачуваної симетрії представлявся зручним об'єктом для пошуку передбаченого понад півстоліття тому [82], але до цієї пори не виявленого, лінійного п'єземагнітоелектричного ефекту. Взаємодію, відповідальну за лінійний ПМЕ ефект представлено в термодинамічному потенціалі складовими типу $\varepsilon_{iklm} E_i H_k u_{lm}$. (Тут E , H , u_{lm} - електричне і магнітне поля, і поле деформацій, відповідно). Під лінійним ПМЕ ефектом розуміється виникнення в зразку одного з цих полів при одночасному накладенні двох інших. Симетрія по відношенню до інверсії часу передбачає, що цей ефект можливий тільки в об'єктах з магнітною структурою. На принципову можливість існування ПМЕ ефекту в Cr_2O_3 зазначалося в [58], проте там він не був виявлений. Пізніше була зроблена спроба виявлення ПМЕ ефект в LiCoPO_4 [57], однак і вона виявилася безуспішною.

Результати, викладені в цьому розділі, стосуються експериментального підтвердження існування лінійного ПМЕ ефекту в LiCoPO_4 . Тут же наведено факти, що свідчать про наявність п'єзовідгуку в LiCoPO_4 , що знаходиться в парамагнітному стані. Ці дані дозволяють засумніватися в належності даної сполуки до центросиметричного кристалічного класу.

5.1 Особливості проведення експерименту

Вивчалася нерезонансна акустоелектрична трансформація в монокристалі LiCoPO_4 . Детально методику вимірювань викладено в розділі 2, або в [34] (р - експеримент). Всі вимірювання проводилися в імпульсному режимі (тривалість обвідної радіоімпульсів $\sim 0,5$ мкс). Ультразвукова хвиля вводилася в зразок через лінію затримки з монокристалічного Mo , що

розділяє в часі аналізований сигнал і наводку від збуджуючого радіоімпульсу.

Досліджувався монокристал, на якому раніше були проведені вимірювання намагніченості [54, 81]. Зразок мав форму паралелепіпеда з розмірами $0.96 \times 1.22 \times 1.76$ мм. Цих розмірів було достатньо для надійного часового поділу власних мод. Через малу величину досліджуваних сигналів амплітуди пружних зміщень на вхідному інтерфейсі використовувалися досить високі ($\sim 10^{-8}$), однак такі, що не виводять експеримент з лінійного режиму. Вимірювання проводилися на апаратурі, що дозволяє фіксувати одночасно амплітуду і фазу аналізованих сигналів [60]. З метою монодоменізації охолодження зразка проводилося в підмагнічуючому полі ~ 3 Тл. Навіть якщо напрямок поля не співпадав з віссю b^5 , невелике розорієнтування забезпечувало прийнятний магнітоелектричний «відпал». Внаслідок відпалу незалежно від знаку y -компоненти підмагнічуючого поля зразок завжди при охолодженні виявлявся в одній і тій же «точці» амплітудно-фазової площини, тобто при зміні знака поля змінюється і знак ПМЕ коефіцієнта.

Перш ніж переходити до конкретних результатів, варто відзначити одну важливу особливість експериментів. Деформація вводиться в зразок через лінію затримки, що використовувалася для відділення аналізованих сигналів від високочастотного сигналу наводки, який створюється імпульсом збудження. Акустичний контакт між лінією затримки та зразком забезпечується силіконовою рідиною (ГКЖ-94), яка твердне при температурах $T_s \sim 120 - 130$ К. При $T < T_s$ розбіжність коефіцієнтів теплового розширення лінії затримки і зразка породжує в області інтерфейсу напруження, які можуть призвести до структурних змін типу фазового перетворення I роду і появи нових ненульових компонент п'єзоелектричного тензору (див. Розділ 5.3).

⁵ Система координат була вибрана так, що $X \parallel a$, $Y \parallel b$ і $Z \parallel c$.

5.2 П'єзомагнітоелектричний ефект

Можливість існування лінійного п'єзомагнітоелектричного ефекту була передбачена G. Rado на підставі симетрійних міркувань понад півстоліття тому [58]. Автор [58] визначив ПМЕ ефект як п'єзоэффект, викликаний присутністю постійного магнітного поля, або як п'єзомагнетизм, стимульований постійним електричним полем, а також як деформаційно-залежне перенормування лінійного магнітоелектричного ефекту. З позиції магнітокристалічної симетрії МЕ ефект описується складовими в термодинамічному потенціалі типу

$$\left\{ \alpha_{ik} (0) + \varepsilon_{iklq} u_{lq} + O(u_{lq} u_{st}) \right\} E_i H_k$$

У фігурних дужках представлено розкладення коефіцієнту магнітоелектричного зв'язку в ряд за деформаціями. Лінійний по u_{lq} доданок і являє собою ПМЕ ефект. Детальний вид цього розкладення визначається симетрією, зокрема, можуть бути відсутні як головний, так і лінійний члени.

Феноменологічно поляризація при цьому може бути описана виразом

$$P_i = \alpha_{ik} (0) \gamma_{klq} u_{lq},$$

де γ_{klq} - тензор п'єзомагнетизму.

В антиферромагнетиках з двокомпонентним параметром порядку МЕ взаємодія представлена складовими типу

$$a_{ikq} E_i l_k l_q,$$

де l_k - проекція вектору антиферромагнетизму.

Співвідношення між проекціями l_k , l_q може залежати від деформації внаслідок магнітопружної взаємодії, що також призводить до перенормування п'єзовідгуку і навіть до його появи в «неп'єзоактивному» випадку. Цей ефект був виявлений в ферроборатах Nd [35] і Sm [34]. В

останньому випадку перенормування виявилось гігантським - ефективний п'єзомодуль в магнітовпорядкованій фазі зростає більш ніж в два рази. Тензор a_{ikq} в принципі також залежить від деформації, що в результаті зводиться до подібного ПМЕ ефекту спін-залежного внеску в п'єзовідгук.

5.2.1 x - зріз, збудження поперечною хвилею ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$)

Відповідно до МЕ експерименту [83] $\alpha_{xx}(0) = 0$, розкладання магнітоелектричного коефіцієнту починається з лінійного члена ($\epsilon_{xxux} \neq 0$) [57]. Типові результати наведені на Рис. 5.1.

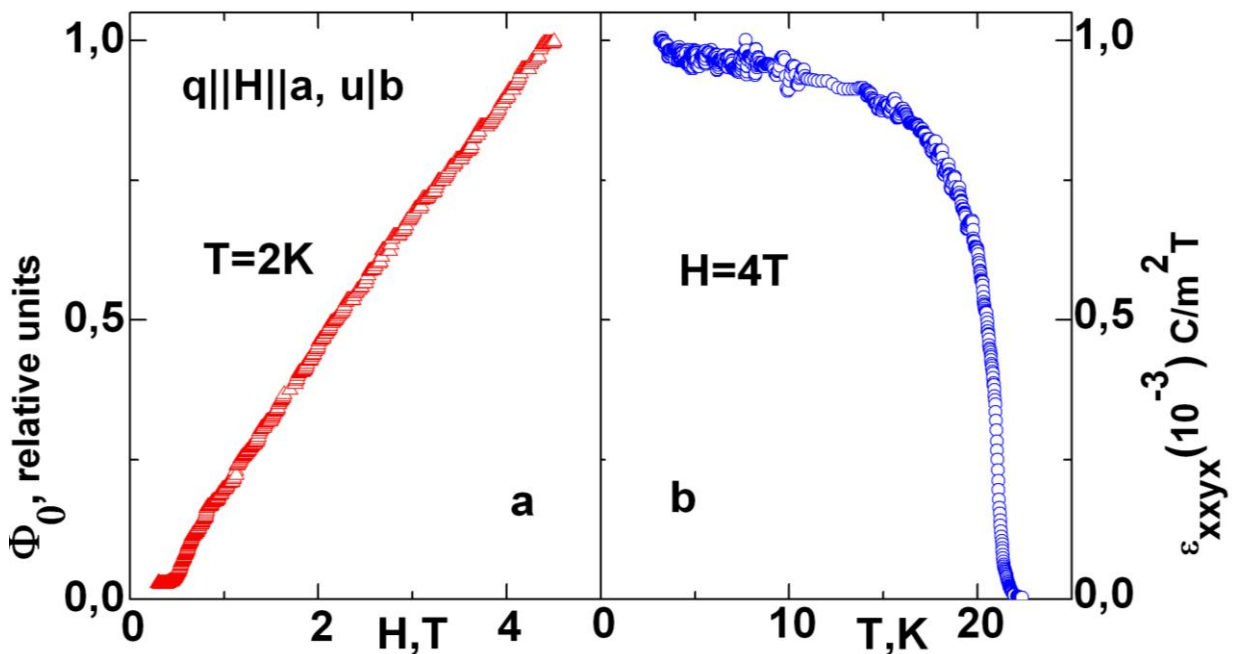


Рис. 5.1 П'єзовідгук кристалу LiCoPO_4 x-зрізу на деформацію зсуву. а) магнітопольова залежність ($T = 2 \text{ K}$), б) температурна залежність ПМЕ коефіцієнту ($H = 4 \text{ T}$).

Як і слід було очікувати для ПМЕ ефекту, магнітопольова залежність потенціалу практично точно відповідає прямій лінії, що проходить через початок координат. Температурна залежність нагадує таку для параметру АФМ порядку. Фаза потенціалу від магнітного поля і температури практично не залежить. Звертаємо увагу на відсутність будь-якого відгуку, що перевищує рівень шуму, в парафазі. Це узгоджується з тим, що в класах C_{2v}^a і

C_2^a п'єзомодуль $e_{хух}$ в парафазі дорівнює нулю. Для оцінки числового значення $\epsilon_{ххух}$ проведено порівняння відгуку від LiCoPO_4 при 5 Тл з відгуком від α -кварцу у зрізу з добре відомим значенням п'єзомодуля ($\sim 5 \cdot 10^4$ - безрозмірна величина в гаусовій системі [84]). З урахуванням геометричних факторів і відмінності в акустичних імпедансах (швидкість C_{66} -моди в LiCoPO_4 - $3,77 \cdot 10^5$ см/сек) отримано $\epsilon_{ххух} \approx 3.4 \cdot 10^{-2}$ (10^{-3} Кл/м²Тл). Рис. 5.1 - головний результат роботи, в чистому вигляді і без будь-яких сумнівів демонструє існування лінійного ПМЕ ефекту.

5.2.2 х - зріз, збудження поздовжніх звуком ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{u} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$)

Згідно [51], $\alpha = 5.5 \cdot 10^{-3}$, тому присутність лінійного члена в розкладанні магнітоелектричного коефіцієнту виду $\epsilon_{хух}u_{хх}$ тривіально (деформація $u_{хх}$ сама по собі є інваріантом). Результат представлений на Рис. 5.2.

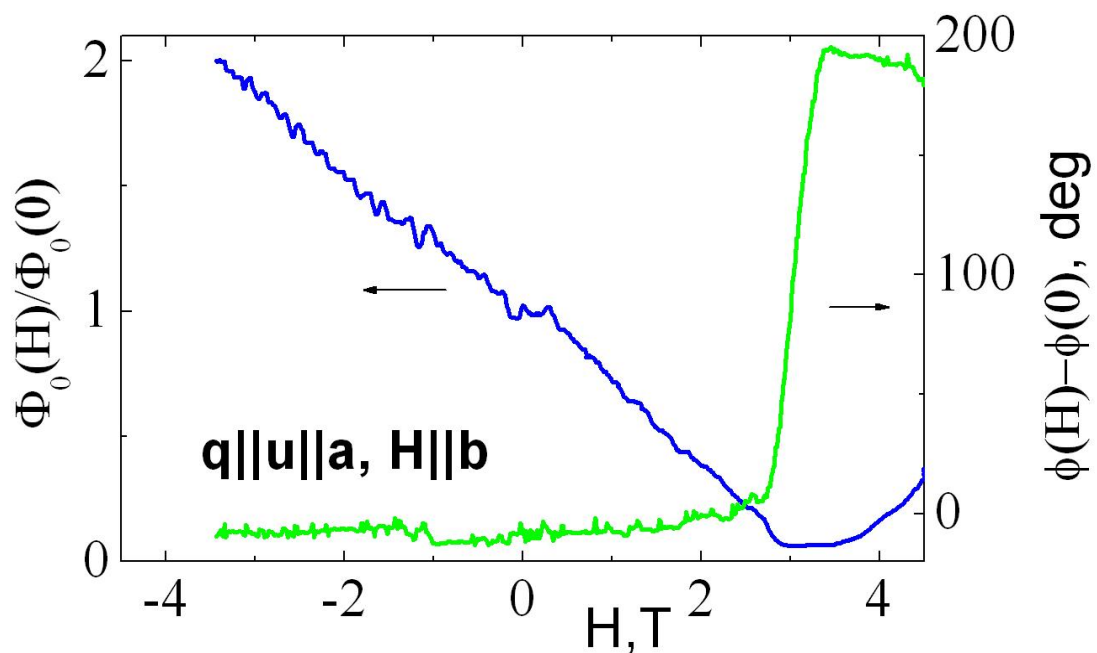


Рис. 5.2 Магнітопольові залежності амплітуди та фази п'єзовідгуку кристалу х-зрізу на поздовжню деформацію ($T = 1.7$ K)

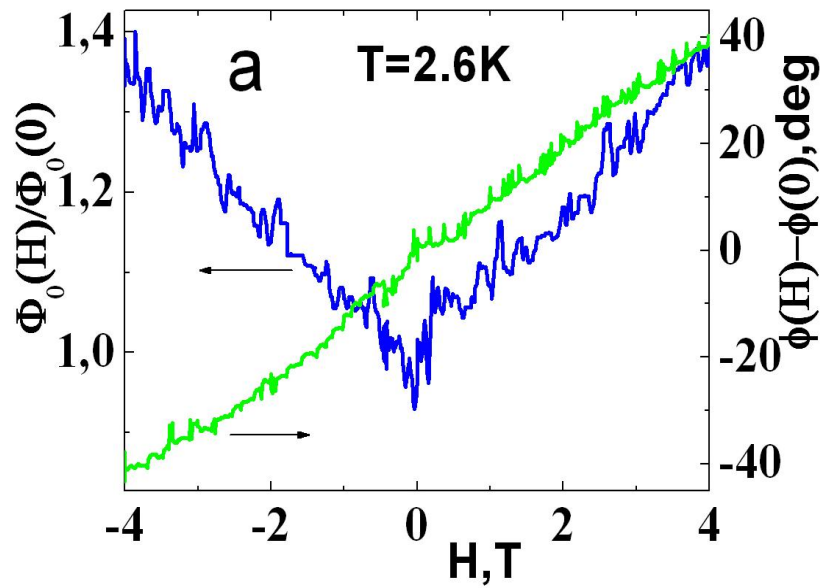
При $H = 0$ п'єзовідгук існує в практично незмінному вигляді в усьому досліджуваному температурному інтервалі (1,7 – 200 K) - наслідок існування

$e_{xxx} \neq 0$ [3]. Ніякої особливості в поведінці e_{xxx} при $T = T_N$ не спостерігалось. При включенні магнітного поля з'являється ще один внесок, лінійний по H і асоційований нами з ПМЕ ефектом. Залежно від знака H ці два вклади синфазні, або протифазні. В останньому випадку існує поле компенсації ($H_0 \sim 3$ Тл), при переході через яке фаза стрибкоподібно змінюється на 180° . В [3] знайдено $e_{xxx} \approx 1.7 \cdot 10^3$ ($5 \cdot 10^{-3}$ С/м²), тому, виходячи з значення $H_0 = 3$ Т, отримуємо $\varepsilon_{xyxx} \approx 5.6 \cdot 10^{-2}$ ($1.7 \cdot 10^{-3}$ С/м²Т). Зрозуміти, багато це чи мало, можна, порівнюючи величину $\alpha_{xy}(0)$ з $\varepsilon_{xyxx} u_{xx}$. При використовуваних в роботі частотах і амплітудах зсувів $u_{xx} \sim 10^{-5}$, деформаційна поправка до магнітоелектричного коефіцієнту знаходиться на рівні 10^{-4} від головного значення.

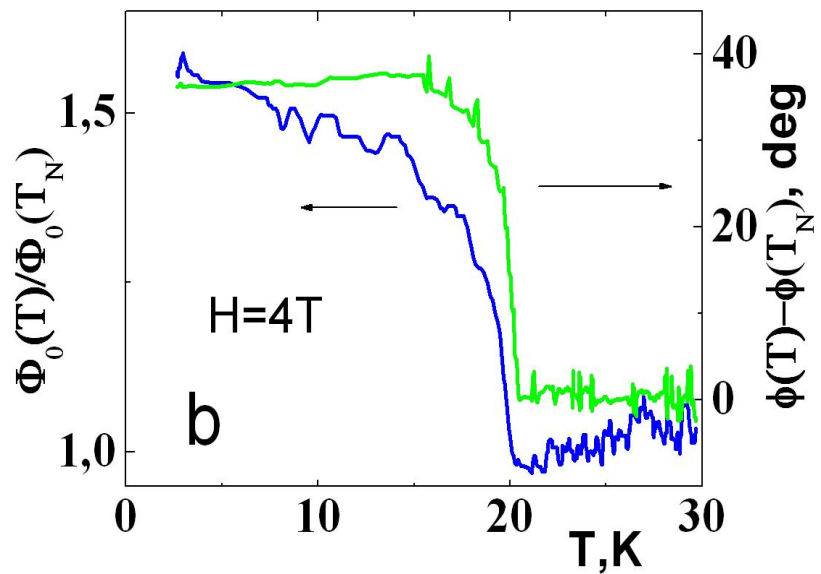
Відзначимо, що саме синфазність (протифазність) обговорюваних вкладів послужила в [3] одним з основних аргументів, які дозволяють зв'язати спостережуваний в парафазі п'єзовідгук з класичним об'ємним п'єзоефектом і віднести кристалічну структуру LiCoPO₄ до піроелектричного класу.

5.2.3 у - зріз, збудження поперечною хвилею ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$)

Типові результати наведені на Рис. 5.3. При $H = 0$ є п'єзовідгук, що практично не залежить від температури. У магнітовпорядкованому стані включення магнітного поля призводить до появи ПМЕ ефекту.



(a)



(б)

Рис. 5.3 П'єзовідгук кристалу у-зрізу на деформацію зсуву ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$). а) Магнітопольові ($T = 2,6 \text{ K}$) та б) температурні ($H = 4 \text{ T}$) залежності амплітуди і фази п'єзовідгуку.

Важливо відзначити, що, на відміну від Рис. 5.2, амплітуда сумарного відгуку симетрична щодо зміни знака H , в той час як фаза антисиметрична. Така поведінка вказує, що формуючі сигнал вклади знаходяться в квадратурі один до одного. В принципі в класах C_{2v}^a і C_a^2 допустимо існування ненульової компоненти e_{yx} , яка, однак, має давати відгук, синфазний з ПМЕ.

Квадратурність же сигналів вказує, що незалежна від H компонента пов'язана, швидше за все, з поверхневим п'єзоефектом, або з флексовзаємодією, [79].

5.2.4 y - зріз, збудження поздовжнім звуком ($E \parallel q \parallel u \parallel b, H \parallel a$)

На Рис. 5.4 представлений варіант, коли вдалося охолодитися без активування термічними напруженнями структурної трансформації [3], і при $H = 0$ п'єзовідгук практично був відсутній. Незалежно від знака H амплітуда потенціалу лінійно зростає зі збільшенням магнітного поля. Присутність єдиного механізму формування п'єзовідгуку передбачає незалежність фази сигналу від H , тому значні фазові зміни, продемонстровані на Рис. 5.4, виявилися несподіваними. Природа їх незрозуміла.

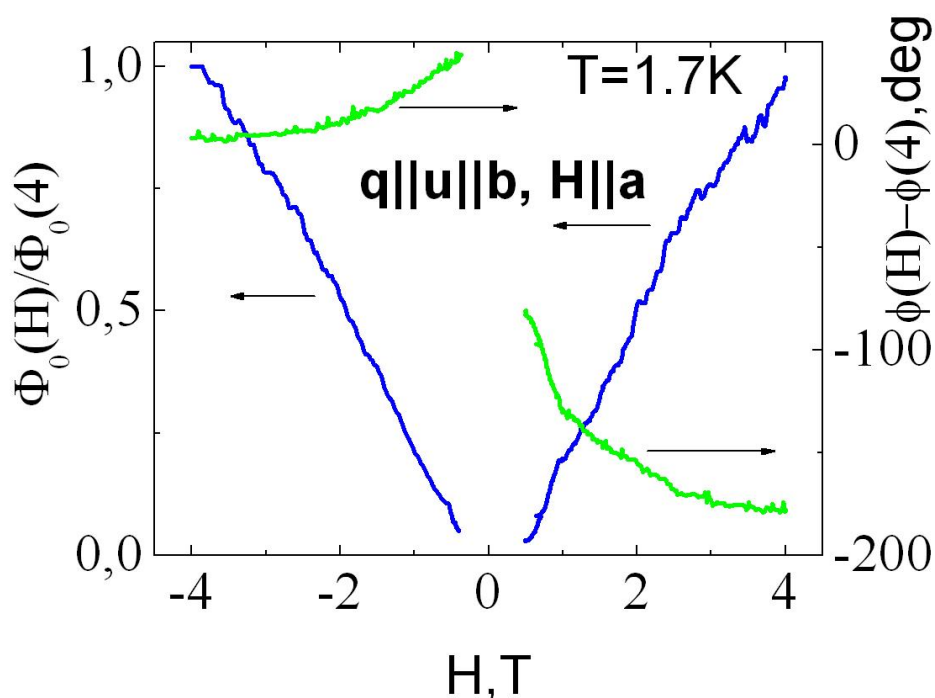


Рис. 5.4 П'єзовідгук кристалу y - зрізу на повздовжню деформацію.

5.2.5 z - зріз

В експериментах з z - зрізом електричний відгук на пружну деформацію практично завжди знаходився на рівні шуму. Відносно

приємлемі сигнали спостерігалися лише в геометрії $E // q // c$, $H // a$, $u // b$ і тільки для потенціалу, супроводжуючого звукову хвилю.

5.3 П'єзоелектричний ефект

Досліджувався той же зразок монокристалу LiCoPO_4 , на якому раніше були проведені вимірювання намагніченості [54, 81] та було здійснено пошук ПМЕ ефекту. Основні результати представлені на Рис. 5.5,а.

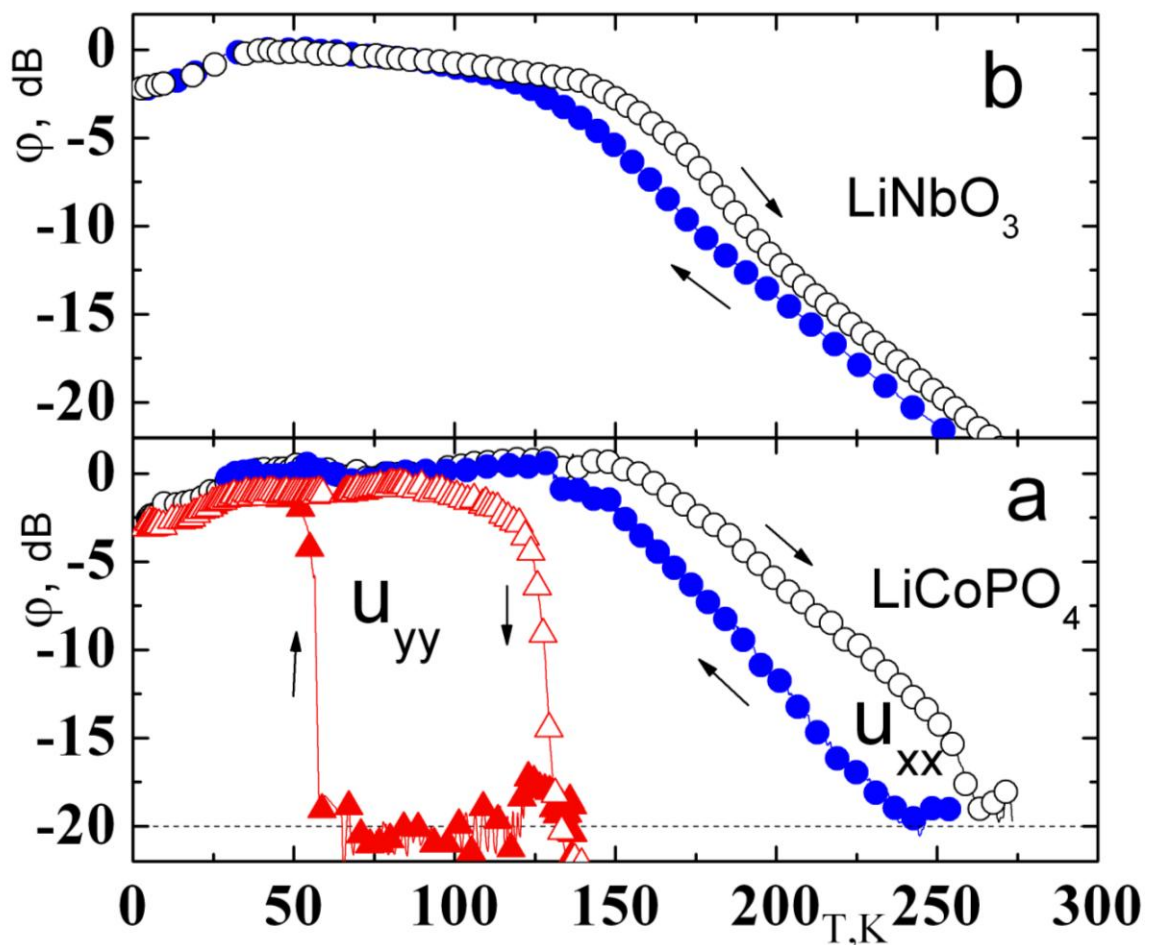


Рис. 5.5 Температурні залежності п'єзовідгуків: LiCoPO_4 . (а), LiNbO_3 (b). Темні символи – охолодження, світлі – відігрів, кружки – деформація u_{xx} , трикутники - u_{yy} .

При збудженні (u_{xx}) п'єзовідгук існує практично без змін від найнижчих температур аж до 150 К. Його величина при використуваних амплітудах пружних зміщень ($\sim 10^{-8}$ см) хоча і невелика, але, по крайній мірі, на порядок перевищує рівень шумів (рівень останніх позначений на Рис. 5.4,а

пунктиром). При більш високих температурах спостерігається спад сигналу пов'язаний зі збільшенням втрат в сполучній речовині (кремній органічна рідина (ГКЖ-94)), викликаних зменшенням її в'язкості. Проте, п'єзовідгук впевнено спостерігається аж до 200 – 220 К. Процес розм'якшення гістерезисний. На Рис. 5.5,б представлений відгук від нерезонансного п'єзоперетворювача на основі LiNbO_3 - класичного п'єзоелектрика, що не має будь-яких особливостей поведінки в обговорюваному температурному інтервалі.

Збіг масштабів зміни потенціалу та якісна подібність поведінки в обох випадках очевидна, хоча точного збігу гістерезисних петель при приблизно рівних швидкостях охолодження і відігрівання ($\sim 5 \text{ K} / \text{хв}$) не спостерігалось. Цей результат дозволяє думати, що відповідний п'єзомодуль в LiCoPO_4 у всьому вивченому інтервалі від температури практично не залежить. Спостережуване на всіх наведених на Рис. 5.4 залежностях невелике зменшення величини відгуку нижче 25 К пов'язано з розвитком не повністю пригніченого електронного вкладу в затухання збуджуючого звуку в молібденовій лінії затримки. Варто підкреслити, що використана змазка повністю твердне при температурах $\sim 120 - 130 \text{ K}$. Це означає, що при більш високих температурах внаслідок малої в'язкості зсуву змазки досліджуваний зразок знаходиться в ненапруженому стані, і приписувати спостережуваній п'єзовідгук невідповідності кристалу не слід.

Якщо припустити, що спостережуваній п'єзовідгук обумовлений традиційним об'ємним п'єзоефектом і відволіктися від описаної вище структурної трансформації, вважаючи, що вона не відбулася (або в процесі охолодження зупинилася вище T_0), тоді існує лише єдина, відмінна від нуля тензорна компонента типу e_{iii} при $i = x$. Це можливо, якщо тільки досліджуваний зразок відноситься до піроелектричного класу $2mm (C_{2v})$, або $2 (C_2)$ [19], з віссю другого порядку, паралельною осі a .

Які ж аргументи дозволяють вважати, що спостережений при деформації u_{xx} відгук визначається класичним об'ємним п'єзоефектом, а не викликаний поверхневими явищами, або флексоелектричною взаємодією?

Якісний аргумент. Дія останніх двох механізмів практично не пов'язана з симетрійними обмеженнями, тому важко було б очікувати такої різкої анізотропії їх прояву.

Фазові характеристики. На Рис. 5.2 представлена магнітопольова залежність п'єзовідгуку при $H \parallel y$ на деформацію u_{xx} в антиферомагнітному стані (при цьому вимірюється потенціал, відповідний полю $E(x)$). В [82] показано, що вже при симетрії mmm в такій геометрії повинен існувати ПМЕ ефект. При зниженні симетрії цей висновок залишається, звичайно ж, в силі. Інтерпретація даних представлених на Рис. 5.2 цілком очевидна - на п'єзовідгук, що не залежить від поля і існує в тому числі і при $H = 0$ (а це і є ефект, що обговорювався раніше) накладається дія ПМЕ механізму, що лінійно змінює свою інтенсивність з магнітним полем (детально ПМЕ ефект в літій-кобальтовому фосфаті розглянуто в Підрозділі 5.2).

Фази двох відгуків з точністю до 180° збігаються (на мові векторних діаграм - має місце колінеарність). Існує точка їх взаємної компенсації, перехід через яку супроводжується зміною на 180° фази сумарного сигналу, що і демонструє Рис. 5.2. Оскільки, як зазначалося вище, ПМЕ відгук є об'ємним ефектом, то і спостережуваний при $H = 0$ п'єзоелектричний ефект також слід асоціювати з класичним.

Величину e_{xxx} в парафазі ми оцінили, порівнявши відгук від LiCoPO_4 з відгуком від α -кварцу x -зрізу, для якого значення п'єзомодуля добре відомо [84]. З урахуванням геометричних факторів і відмінності акустичних імпедансів (в LiCoPO_4 швидкість C_{11} моди - $7,27 \cdot 10^5$ см/с) ми визначили, що значення п'єзомодулю $e_{xxx} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Кул/м², оскільки виміряна інтенсивність п'єзовідгуку від LiCoPO_4 виявилася приблизно в 30 раз менше відгуку e_{xxx} від SiO_2 .

Висновки до розділу 5

1. Вперше експериментально виявлено лінійний п'єзомагнітоелектричний ефект в антиферомагнетиках. Його зареєстровано на монокристалі LiCoPO_4 в експериментах з акустоелектричної трансформації. Ефект теоретично був передбачений більш, ніж півсторіччя тому, але всі попередні спроби експериментального підтвердження його існування, зокрема і в LiCoPO_4 , до цього часу були безуспішними. Оцінено залежну від магнітного поля інтенсивність п'єзомагнітоелектричної взаємодії.

2. В парамагнітній фазі монокристала LiCoPO_4 виявлено п'єзоелектричний ефект, заборонений операціями симетрії, які визначені на сьогодні для цього кристала. Виходячи з анізотропії виявленої п'єзоелектричної властивості зроблено висновок, що кристал належить до одного з піроелектричних класів - C_{2v} або C_2 .

ВИСНОВКИ

1. З високою точністю вперше визначено швидкості звуку в монокристалічному зразку рідкісноземельного фероборату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Розраховано компоненти тензору модулів пружності та п'єзоелектричного тензору.

2. За допомогою досліджень акустичних характеристик виявлено нові ФП в магнітній підсистемі фероборату $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Встановлено, що спонтанна та індукована магнітним полем ($\mathbf{H} \parallel C_3$) перебудова магнітної структури проходить шляхом двох ФП – через проміжну магнітну фазу.

3. Вперше побудовано фазову $H-T$ діаграму монокристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнітному полі ($\mathbf{H} \parallel C_3$). Діаграма містить кілька ліній ФП (і, відповідно, магнітних фаз), що характеризує кристал як багатопідгратковий антиферомагнетик.

4. В експериментах з акустоелектричної трансформації виявлено п'єзомагнітоелектричний ефект в антиферомагнетиках в «неп'єзоактивній» конфігурації та дано його феноменологічний опис. Досліджено прояви ПМЕ ефекту в феробораті $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Показано, що ефект виникає в монодоменізованому стані кристалу, і є результатом спільної дії магнітоелектричного та магнітопружного механізмів.

5. Зареєстровано п'єзоелектричний відгук в парамагнітній фазі кристалу $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, виникнення якого пов'язане з поверхневим п'єзоелектричним ефектом. Оцінено його інтенсивність, яка виявилася на порядок меншою, ніж інтенсивність об'ємного п'єзоелектричного ефекту.

6. Проведено дослідження магнітопольових залежностей змін швидкості повздовжнього звуку в «неп'єзоактивній» конфігурації (E_y, u_{yy}) кристалу $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Показано, що при певному значенні кута $\varphi_H = \pi/4$ поведінка швидкості звуку в монодоменізованій фазі зумовлена суто магнітопружною взаємодією. Оцінено величину коефіцієнта магнітопружного зв'язку $b \approx 1,45 \cdot 10^7$ Дж/м³.

7. Вперше експериментально виявлено лінійний п'єземагнітоелектричний ефект в антиферомагнетиках. Його зареєстровано на монокристалі LiCoPO_4 в експериментах з акустоелектричної трансформації. Ефект теоретично був передбачений більш, ніж півсторіччя тому, але всі попередні спроби експериментального підтвердження його існування, зокрема і в LiCoPO_4 , до цього часу були безуспішними. Оцінено залежну від магнітного поля інтенсивність п'єземагнітоелектричної взаємодії.

8. В парамагнітній фазі монокристала LiCoPO_4 виявлено п'єзоелектричний ефект, заборонений операціями симетрії, які визначені на сьогодні для цього кристала. Виходячи з анізотропії виявленої п'єзоелектричної властивості зроблено висновок, що кристал належить до одного з піроелектричних класів - C_{2v} або C_2 .

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Звягина Г.А. Низкотемпературные магнитные фазовые переходы в мультиферроике $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Часть 1. Переходы, индуцированные магнитным полем, направленным вдоль оси тригональной симметрии. Спонтанные переходы при изменении температуры./ Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, И.В. Билыч, **М.П. Колодяжная**, А.А. Звягин, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, И.А. Гудим // ФНТ. - 2016. - Т. 42, №4. - С. 370-375.
2. Fil V. D. Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / V. D. Fil, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, K. R. Zhekov // Phys. Rev. B. - 2017. - V.96, No.18. - P. 180407(1) – 180407(4).
3. **Колодяжная М. П.** LiCoPO_4 — пирозлектрик? / **М. П. Колодяжная**, Г. А. Звягина, И. В. Билыч, К. Р. Жеков, Н. Ф. Харченко, В. Д. Филь // ФНТ. - 2017. - Т. 43, №10. - С. 1554-1557.
4. **Колодяжная М. П.** Пьезоотклик в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в непьезоактивной конфигурации. Поверхностный пьезоэффект / **М. П. Колодяжная**, Г. А. Звягина, И. А. Гудим, И. В. Билыч, Н. Г. Бурма, К. Р. Жеков, В. Д. Филь // ФНТ. - 2017. - Т. 43, №8. - С. 1151-1157.
5. Bilych I. V. Magnetic phase transitions in $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic / I. V. Bilych, K. R. Zhekov, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, A. A. Zvyagin, A. N. Bludov, V. A. Pashchenko, I. A. Gudim, E. V. Eremin// V International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS LTP 2014), June 2 – 6, 2014: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2014. – P.77.
6. Билыч И. В. Магнитные фазовые переходы в ферроборате $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / И. В. Билыч, К. Р. Жеков, А. А. Звягин, **М. П. Колодяжная**, Г. А. Звягина, А. Н. Блудов, В. А. Пащенко, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців «ЕВРИКА-2014», 15 – 17 травня 2014: Тези доповідей. - Україна, Львів, 2014. – С. 110.
7. **Колодяжная М. П.** Магнитные фазовые переходы в ферроборате $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / **М. П. Колодяжная**, И. В. Билыч, К. Р. Жеков,

- Г. А. Звягина, А. А. Звягин, А. Н. Блудов, В. А. Пашенко, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1 – 4 грудня, 2015: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2015. – С.67
8. Bilych I. V. Magnetopiezoelectric effects in easy plane ferrobates / I. V. Bilych, K. R. Zhekov, T. N. Gaydamak, N. G. Burma, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM – 2017), July 1 – 5, 2017: Book of abstract. - Russia, Moscow, 2017. - P. 4PO-J-46.
9. **Kolodyazhnaya M. P.** The surface piezoelectric effect in Sm ferrobate / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017), May 29 – June 2, 2017: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2017. – P.75.
10. **Kolodyazhnaya M. P.** Discovery of the piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017), May 29 – June 2, 2017: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2017. – P.92.
11. Zvyagina G. Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 is detected / G. Zvyagina, I. Bilych, K. Zhekov, N. Burma, **M. Kolodyazhnaya**, I. Chupis, V. Fil // International Workshop Novel Trends in Physics of Ferroics (NTPF-2017), July 6 – 8, 2017: Book of abstract. - Russia, St.Petersburg, 2017. - P. 71.
12. **Колодяжна М. П.** Успішний пошук п'єземагнітоелектричного ефекту в LiCoPO_4 / **М. П. Колодяжна**, І. В. Білич, К. Р. Жеков, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5 – 8 грудня, 2017: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2017. – С.81.
13. **Колодяжна М. П.** Магнітоп'єзоелектричні ефекти в легкоплосинних фероборатах / **М. П. Колодяжна**, Т. М. Гайдамак, І. В. Білич, К. Р. Жеков, М. Г. Бурма, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь, І. А. Гудим // XIII Міжнародна

конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5 – 8 грудня, 2017: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2017. – С.84.

14. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // V Ukrain.-Polish-Lithuan. Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018), September 18 – 20, 2018: Book of abstract. - Ukraine, Uzhhorod, 2018. - P. 61.

15. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezoelectric effects in samarium ferroborate / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // V Ukrain.-Polish-Lithuan. Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018), September 18 – 20, 2018: Book of abstract. - Ukraine, Uzhhorod, 2018. - P. 60.

16. **Колодяжна М. П.** П'єзوماгнітоелектричний ефект в LiCoPO_4 / **М. П. Колодяжна**, І. В. Білич, К. Р. Жеков, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь // Міжнародна конференція "Фотоніка ОДС - 2018", 2 – 4 жовтня 2018: Тези доповідей. - Україна, Вінниця, 2018. – С.264.

17. **Kolodyazhnaya M. P.** Discovery of the piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'19), June 3 – 7, 2019: Book of abstract. - Slovakia, Košice, 2019. – P.311.

18. Curie P. Sur la symetrie dans les phenomenes physiques, symetrie d'un champ electrique et d'un champ magnetique / P. Curie // J. Phys. Theor. Appl. - 1894. - V.3, No.1. - P. 393 - 415.

19. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. [В 10 т.]. Т.8. Электродинамика сплошных сред: учебное пособие / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц // - М.: Физматгиз. - 1959. - 532с.

20. Дзялошинский И. Е. К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках / И. Е. Дзялошинский // ЖЭТФ. - 1960. - Т.37, №3. - С. 881 - 882.

21. Смоленский Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис // УФН. - 1982. - Т.137, №3. - С. 415 - 448.

22. Schmid H. Multiferroic magnetoelectrics / H. Schmid // *Ferroelectrics*. – 1994. – V. 162. – P. 317-338.
23. Spaldin Nicola A. The renaissance of magnetoelectric multiferroics / Nicola A. Spaldin and Manfred Fiebig // *Science*. 2005. - V. 309. – Is. 5733. - P.391-392.
24. Пятаков А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // *УФН*. – 2012. – Т. 182. – С. 593-620.
25. Васильев А. Н. Редкоземельные ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ / А. Н. Васильев, Е. А. Попова // *ФНТ*. – 2006. – Т. 32. – № 8/9. – С. 968-984.
26. Кадомцева А. М. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов / А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, А. П. Пятаков, С. С. Кротов, К. И. Камилов, В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, А. К. Звездин, А. М. Кузьменко, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим, В. Л. Темеров // *ФНТ*. – 2010. – Т. 36. – Вып. 6. – С. 640-653.
27. Ritter C. Magnetic structure, magnetic interactions and metamagnetism in terbium iron borate $TbFe_3(BO_3)_4$: a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Balaev, V. Vorotynov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, V. Temerov, D. Velikanov // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – V. 19. – P. 196227-196234.
28. Hinatsu Y. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $LnFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Y, La-Nd, Sm-Ho$) / Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 172. – P. 438-445.
29. Hamann-Borrero J. E. Nonresonant x-ray magnetic scattering on rare-earth iron borates $RFe_3(BO_3)_4$ / J. E. Hamann-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva, M. V. Zimmermann, J. Geck, R. Klingeler, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Buchner, C. Hess // *Phys. Rev. B*. – 2010. – V. 82. – P. 094411-094420.
30. Hamann-Borrero J. E. Magnetic frustration, phase competition, and the magnetoelectric effect in $NdFe_3(BO_3)_4$ / J. E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia, C. Mazzoli, J. Herrero-Martin, R. Feyerherm, E. Dudzik, C. Hess,

- A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Buchner, J. Geck // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – P. 267202-267206.
31. Ritter C. Magnetic structure in iron borates $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}$): a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. – P. 365209-365217.
32. Shukla D. K. Ho and Fe magnetic ordering in multiferroic $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / D. K. Shukla, S. Francoual, A. Skaugen, M. Zimmermann, H. C. Walker, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, J. Stremper // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – P.224421-224425.
33. Мухин А. А. Гигантский магнитодиэлектрический эффект в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А. А. Мухин, Г. П. Воробьев, В. Ю. Иванов, А. М. Кадомцева, А. С. Нарижная, А. М. Кузьменко, Ю. Ф. Попов, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим // *Письма в ЖЭТФ.* – 2011. – Т. 93. – Вып. 5. – С. 305-311.
34. Gaydamak T. N. Magnetopiezoelectric effect and magnetocapacitance in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / T. N. Gaydamak, I. A. Gudim, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, V. D. Fil // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92 – P. 214428-214434.
35. Билыч И. В. Магнитодиэлектрический и магнитопьезоэлектрические эффекты в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / И. В. Билыч, К. Р. Жеков, Т. Н. Гайдамак, И. А. Гудим, Г. А. Звягина, В. Д. Филь // *ФНТ.* – 2016. - Т. 42. - №12. – С. 1419-1428.
36. Колодяжная М. П. Магнитоемкость, магнитоупругость и магнитопьезоэлектрический эффект в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / М. П. Колодяжная, Г. А. Звягина, И. В. Билыч, К. Р. Жеков, Н. Г. Бурма, В. Д. Филь, И. А. Гудим // *ФНТ.* – 2018. - Т. 44. - № 12. - С. 1712 – 1720.
37. Звягина Г. А. Особенности поведения упругих характеристик редкоземельных ферроборатов Pr, Tb и Nd в окрестности фазовых превращений / Г. А. Звягина // *Вестник Харьковского национального*

университета имени В.Н. Каразина, серия «Физика» – 2012. – Т. 1019. – С. 31-37.

38. Звягина Г. А. Магнитоупругие эффекты в ферроборате тербия / Г. А. Звягина, К. Р. Жеков, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим, И. В. Билыч, А. А. Звягин // ФНТ. – 2008. – Т. 34. – С. 1142-1151.

39. Zvyagina G. A. Magnetic phase transitions in the $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic / G. A. Zvyagina, K. R. Zhekov, I. V. Bilych, A. A. Zvyagin, I. A. Gudim, V. L. Temerov // *Fizika Nizkikh Temperatur.* – 2011. – V. 37. – N 12. – P. 1269-1281.

40. Zvyagina G. A. Magnetoelastic studies of $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the external magnetic field: Magnetic phase transitions / G. A. Zvyagina, K. R. Zhekov, I. V. Bilych, A. A. Zvyagin, I. A. Gudim, V. L. Temerov, E. V. Eremin // *Fizika Nizkikh Temperatur.* – 2013. – V. 39. – N 11. – P. 1202-1214.

41. Zvyagina G. A. Magnetic field-induced phase transitions in the antiferromagnet $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / G. A. Zvyagina, K. R. Zhekov, I. V. Bilych, A. A. Zvyagin, A. N. Bludov, V. A. Pashchenko, I. A. Gudim // *Fizika Nizkikh Temperatur.* – 2014. – V. 40. – N 2. – P. 187-192.

42. Волков Д. В. Магнитные свойства легкоплоскостного тригонального антиферромагнетика $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова // *ЖЭТФ.* – 2007. – Т. 131. – Вып. 6. – С. 1030-1040.

43. Волков Д. В. Магнитные свойства $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова // *ЖЭТФ.* – 2008. – Т. 133. – Вып. 4. – С. 830 - 838.

44. Попов Ю. Ф. Обнаружение спонтанной спиной переориентации в ферроборатах $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с конкурирующим R-Fe обменом / Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. С. Прохоров, Л. Н. Безматерных, В. Л. Темеров // *Письма в ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 89. – С. 405-411.

45. Демидов А. А. Магнитные фазовые переходы в ферроборатах

$\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ / А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141. – Вып. 2. – С. 294-309.

46. Newnham R. E. Crystallographic data for LiMgPO_4 , LiCoPO_4 , and LiNiPO_4 / R. E. Newnham and M. J. Redman // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. - V.48. - N 10. – P. 547.

47. Mersier M. Une nouvelle famille de corps magnetoélectriques: LiMPO_4 (M = Mn, Co, Ni) / M. Mersier, J. Gareyte and E. F. Bertaut // C.R. Acad. Sci. Paris B. - 1967. - V.264. - P. 979 - 982.

48. Kubel F. Crystal structure of lithium cobalt double orthophosphate LiCoPO_4 / F. Kubel // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. - 1994. - V.209, No.9. - P. 755 - 755.

49. Fomin V. I. Raman scattering in LiNiPO_4 single crystal / V. I. Fomin, V. P. Gnezdilov, V. S. Kurnosov [et al.] // ФНТ. – 2002. – Т.28, №3. – С. 288 – 296.

50. Santoro R. P. Magnetic properties of LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / R. P. Santoro, D. J. Segal, R. E. Newnham // J. Phys. Chem. Solids. - 1966. - V.27, No6-7. - P.1192 - 1193.

51. Rivera J. - P. The linear magnetoelectric effect in LiCoPO_4 revisited / J. - P. Rivera // Ferroelectrics. - 1994. - V.161. - No.1. - P. 147 - 164.

52. Wiegelmann H. Magnetoelectric Effects in Strong Magnetic Fields: PhD Thesis / Herbert Wiegelmann. - Konstanz: Hartung-Gorre. - 1995. - 131 p.

53. Vaknin D. Weakly coupled antiferromagnetic planes in single-crystal LiCoPO_4 / D. Vaknin, J. L. Zarestky, L. L. Miller [et al.] // Phys. Rev. B. - 2002. - V.65, No.22. - P. 224414-1 - 224414-10.

54. Харченко Н. Ф. Слабый ферромагнетизм в кристалле антиферромагнитного магнитоэлектрика LiCoPO_4 / Н. Ф. Харченко, Ю. Н. Харченко, Р. Шимчак [и др.] // ФНТ. - 2001. - Т.27, №9/10. - С. 1208 - 1213.

55. Харченко Н. Ф. Индуцированная магнитным полем спиновая переориентация в сильно анизотропном антиферромагнитном кристалле LiCoPO_4 / Н. Ф. Харченко, В. М. Хрусталёв, В. Н. Савицкий // ФНТ. - 2010. - Т.36. - №6. - С. 698 – 706.
56. Khrustalyov V. M. Magnetolectric effect in antiferromagnetic LiCoPO_4 in pulsed magnetic fields / V. M. Khrustalyov, V. M. Savytsky, and M. F. Kharchenko // Low Temp. Phys. - 2016. - V.42. - №4. - P. 280 - 285.
57. Rivera J.-P. Search for the piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / J. - P. Rivera, H. SCHMID // Ferroelectrics. - 1994. - V. 161. - No.1. - P. 91 - 97.
58. G.T.Rado Statistical Theory of Magnetolectric Effects in Antiferromagnetics // Phys.Rev. – 1962. - V. 128. - No.6. – P. 2546.
59. Филь В. Д. Установка для изучения изменений поглощения и скорости ультразвука / В. Д. Филь, П. А. Безуглый, Е. А. Масалитин, В. И. Денисенко // ПТЭ. – 1973. - No3. - С. 210 - 213.
60. Масалитин Е. А. Модули упругости борокарбидов. Новый подход к технике акустических измерений / Е. А. Масалитин, В. Д. Филь, К. Р. Жеков, А. Н. Жолобенко, Т. В. Игнатова // Физика низких температур. –2003. –Т.29, №1. – С.93-98.
61. Campa, J.A. Crystal Structure, Magnetic Order, and Vibrational Behavior in Iron Rare-Earth Borates / J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – P. 237-240.
62. Кадомцева А. М. Влияние синглетного основного состояния иона Pr^{3+} на магнитные и магнитоэлектрические свойства мультиферроика $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, Л. Н. Безматерных // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87. – Вып. 1. – С. 45-50.
63. Ritter C. Magnetic structure of iron borate $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$: A neutron diffraction study / C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov // Journal of Physics: Conference Series. – 2012 – V. 340. – P. 012065 - 012073.
64. Ritter C. Determination of the magnetic structure of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by

neutron diffraction: comparison with other $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ iron borates / C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – V. 24. – P. 386002-386009.

65. Gudim I. A. Flux growth and spin reorientation in trigonal $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals / I. A. Gudim, E. V. Eremin, V. L. Temerov // Journal of Crystal Growth. – 2010. – V. 312. – P. 2427-2430.

66. Bezmaternykh L. N. Crystallization of trigonal $(\text{Tb}, \text{Er})(\text{Fe}, \text{Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ phases with hantite structure in bismuth trimolybdate-based fluxes / L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, I. A. Gudim, N. A. Stolbovaya // Crystallography Reports. – 2005. – V. 50. – P. S97-S99.

67. Scheel H. J. Crystal Growth from High-Temperature Solutions / H. J. Scheel and D. Elwell // Academic Press. – London. – 1975.

68. Гайдамак Т. Н. Упругие и пьезоэлектрические модули ферроборатов Nd и Sm / Т. Н. Гайдамак, И. А. Гудим, Г. А. Звягина, И. В. Билыч, Н. Г. Бурма, К. Р. Жеков, В. Д. Филь // Физика низких температур. – 2015. – Т. 41. – С. 792-797.

69. Звягина Г. А. Низкотемпературные фазовые переходы в редкоземельном ферроборате $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Г. А. Звягина, К. Р. Жеков, И. В. Билыч, А. А. Звягин, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим // ФНТ. – 2010. – Т. 36. – С. 352-355.

70. Звягина Г. А. Магнитная анизотропия в базисной плоскости редкоземельного ферробората $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Г. А. Звягина, К. Р. Жеков, А. А. Звягин, И. А. Гудим, И. В. Билыч // ФНТ. – 2012. – Т. 38. – С. 571-575.

71. Demidov A. A. Magnetic properties of $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / A. A. Demidov, I. A. Gudim, E. V. Eremin // Physica B. – 2012. – V. 407. – P. 393-397.

72. Федоров Ф. И. Теория упругих волн в кристаллах. / Ф. И. Федоров // М.: Наука. – 1965. – С.388.

73. Zvyagina G. Magnetoelastic properties of $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ferroborate m / G. Zvyagina // *Low Temp. Phys.* – 2014. - V. 40. - N 5. – P. 454-457.
74. Janoschek M. Single magnetic chirality in the magnetoelectric $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ / M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, L. Bezmaternykh // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P.094429-094432.
75. Fischer P. Simultaneous antiferromagnetic Fe^{3+} and Nd^{3+} ordering in $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ / P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternykh, V. Temerov, D. Velikanov// *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – P. 7975 - 7989.
76. Murakawa H. Rotation of an Electric Polarization Vector by Rotating Magnetic Field in Cycloidal Magnet $\text{Eu}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{MnO}_3$ / H. Murakawa, Y. Onose, F. Kagawa, S. Ishiwata, Y. Kaneko, and Y. Tokura // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. - V.101. - P. 197207.
77. Tristan N. Thermodynamic properties of $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / N. Tristan, R. Klingeler, C. Hess, B. Büchner, E. Popova, I. A. Gudim, L. N. Bezmaternykh // *JMMM.* – 2007. – V. 316. – P. e621-e623.
78. Звездин А. К. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, И. Н. Безматерных, А. В. Кувардин, Е. А. Попова // *Письма в ЖЭТФ.* - 2006. - Т.83. В. 11. - С.600-605.
79. Zubko P. Flexoelectric Effect in Solids / P. Zubko, G. Catalan, and A. Tagantsev // *Ann. Rev. Mater. Res.* – 2013. - V. 43. - P. 387-421.
80. Dai S. Surface piezoelectricity: Size effects in nanostructures and the emergence of piezoelectricity in non-piezoelectric materials / S. Dai, M. Gharbi, P. Sharma, and H. S. Park // *J. Appl. Phys.* – 2011. - V. 110. - P. 104305.
81. Харченко Н. Ф. Немонотонная температурная зависимость спонтанной намагниченности антиферромагнитного кристалла LiCoPO_4 / Н. Ф. Харченко,

В. А. Десненко, Ю. Н. Харченко [и др.] // ФНТ. - 2002. - Т.28. - №8/9. - С. 896 - 904.

82. Kornev I. Magnetoelectric properties of LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / I. Kornev, M. Bichurin, J. - P. Rivera [et al.] // Phys. Rev. B. - 2000. - V.62. - No.18. - P.12247 - 12253.

83. Авраменко Ю. А. Характеристики электрического поля, сопровождающего в металле продольную звуковую волну. Аномалия в сверхпроводящей фазе / Ю. А. Авраменко, Е. В. Безуглый, Н. Г. Бурма, И. Г. Колобов, В. Д. Филь, О. А. Шевченко, В. М. Гохфельд // ФНТ. – 2002. - Т. 28. - С. 469

84. Шаскольская М. П. Акустические кристаллы / М. П. Шаскольская // М.: Наука. - 1982.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Zvyagina G. A. Low-temperature magnetic phase transitions in the $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic. Part 1. Transitions induced by the magnetic field directed along the axis of the trigonal symmetry. Spontaneous transitions taking place with the changes of temperature / G. A. Zvyagina, K. R. Zhekov, I. V. Bilych, **M. P. Kolodyazhnaya**, A. A. Zvyagin, A. N. Bludov, V. A. Pashchenko, and I. A. Gudim // Low Temp. Phys. – 2016. – V. 42, №4. – P. 273 – 281.
2. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezoelectric response in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, a non-piezoactive configuration. The surface piezoelectric effect / **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. A. Gudim, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, and V. D. Fil // Low Temp. Phys. – 2017. – V. 43, №8. – P. 924 – 929.
3. Fil V. D. Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / V. D. Fil, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, K. R. Zhekov // Phys. Rev. B. – 2017. – V.96, No.18. – P. 180407(1) – 180407(4).
4. **Kolodyazhnaya M. P.** Is LiCoPO_4 a pyroelectric? / **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, N. F. Kharchenko, and V. D. Fil // Low Temp. Phys. – 2017. – V. 43, №10. – P. 1240 – 1243.
5. Bilych I. V. Magnetic phase transitions in $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic / I. V. Bilych, K. R. Zhekov, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, A. A. Zvyagin, A. N. Bludov, V. A. Pashchenko, I. A. Gudim, E. V. Eremin // V International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS LTP 2014), June 2 – 6, 2014: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2014. – P.77.
6. Билыч И. В. Магнитные фазовые переходы в ферроборате $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / И. В. Билыч, К. Р. Жеков, А. А. Звягин, **М. П. Колодяжная**, Г. А. Звягина, А. Н. Блудов, В. А. Пашченко, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців

«ЕВРИКА-2014», 15 – 17 травня 2014: Тези доповідей. - Україна, Львів, 2014. – С. 110.

7. **Колодяжная М. П.** Магнитные фазовые переходы в ферроборате $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / **М. П. Колодяжная**, И. В. Билыч, К. Р. Жеков, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, А. Н. Блудов, В. А. Пашенко, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1 – 4 грудня, 2015: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2015. – С.67

8. Bilych I. V. Magnetopiezoelectric effects in easy plane ferrobates / I. V. Bilych, K. R. Zhekov, T. N. Gaydamak, N. G. Burma, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM – 2017), July 1 – 5, 2017: Book of abstract. - Russia, Moscow, 2017. - P. 4PO-J-46.

9. **Kolodyazhnaya M. P.** The surface piezoelectric effect in Sm ferrobate / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017), May 29 – June 2, 2017: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2017. – P.75.

10. **Kolodyazhnaya M. P.** Discovery of the piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017), May 29 – June 2, 2017: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2017. – P.92.

11. Zvyagina G. Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 is detected / G. Zvyagina, I. Bilych, K. Zhekov, N. Burma, **M. Kolodyazhnaya**, I. Chupis, V. Fil // International Workshop Novel Trends in Physics of Ferroics (NTPF-2017), July 6 – 8, 2017: Book of abstract. - Russia, St.Petersburg, 2017. - P. 71.

12. **Колодяжна М. П.** Успішний пошук п'єземагнітоелектричного ефекту в LiCoPO_4 / **М. П. Колодяжна**, І. В. Білич, К. Р. Жеков, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5 – 8 грудня, 2017: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2017. – С.81.

13. **Колодяжна М. П.** Магнітоп'єзоелектричні ефекти в легкоплосинних фероборатах / **М. П. Колодяжна**, Т. М. Гайдамак, І. В. Білич, К. Р. Жеков, М. Г. Бурма, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь, І. А. Гудим // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5 – 8 грудня, 2017: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2017. – С.84.
14. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // V Ukrain.-Polish-Lithuan. Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018), September 18 – 20, 2018: Book of abstract. - Ukraine, Uzhhorod, 2018. - P. 61.
15. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezoelectric effects in samarium ferroborate / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // V Ukrain.-Polish-Lithuan. Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018), September 18 – 20, 2018: Book of abstract. - Ukraine, Uzhhorod, 2018. - P. 60.
16. **Колодяжна М. П.** П'єзوماгнітоелектричний ефект в LiCoPO_4 / **М. П. Колодяжна**, І. В. Білич, К. Р. Жеков, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь // Міжнародна конференція "Фотоніка ОДС - 2018", 2 – 4 жовтня 2018: Тези доповідей. - Україна, Вінниця, 2018. – С.264.
17. **Kolodyazhnaya M. P.** Discovery of the piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'19), June 3 – 7, 2019: Book of abstract. - Slovakia, Košice, 2019. – P.311.

ДОДАТОК Б

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS LTP 2014) (Ukraine, Kharkiv, June 2 – 6, 2014), постерна презентація.
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців «ЕВРИКА-2014» (Україна, Львів, 15 – 17 травня 2014), усна доповідь.
- XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Україна, Харків, 1 – 4 грудня, 2015), постерна презентація.
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017) (Russia, Moscow, July 1 – 5, 2017), заочна участь.
- VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017) (Ukraine, Kharkiv, May 29 – June 2, 2017). усна доповідь, постерна презентація.
- International Workshop Novel Trends in Physics of Ferroics (NTPF-2017), (Russia, St.Petersburg, July 6 – 8, 2017), заочна участь.
- XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Україна, Харків, 5 – 8 грудня, 2017), заочна участь.
- V Ukrain.-Polish-Lithuan. Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018) (Ukraine, Uzhhorod, September 18 – 20, 2018), постерна презентація.
- Міжнародна конференція "Фотоніка ОДС - 2018" (Україна, Вінниця, 2 – 4 жовтня 2018), усна доповідь.
- 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'19) (Slovakia, Košice, June 3 – 7, 2019), заочна участь.