

УДК 537. 226. 633

**МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НЕМАГНИТНЫХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ**

Pb (Sc_{1/2}Nb_{1/2}) O₃, BaTiO₃ и BaTiO₃ + 2% Co

Р. М. ИСМАИЛОВ, О. А. ГУМБАТОВ

*Сектор Радиационных Исследований
НАН Азербайджанской Республики
370143, Баку, пр. Г. Джавида 31а*

Проведены магнитоэлектрические исследования (МЕ)_Н в немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃, BaTiO₃ и BaTiO₃+2%Co. Изучена зависимость электрической поляризации (P_{ин}), индуцированной внешним постоянным магнитным полем H, от напряженности этого поля при температурах 20, 30, 40, 70 и 120°С. Также изучены зависимости P_{ин} от температуры при H=Const и зависимости температуры фазового перехода от напряженности магнитного поля ΔT_к^H(H). Показано, что магнитоэлектрический эффект (МЕ)_Н имеет место также для немагнитных сегнетоэлектрических кристаллов. Однако, величина индуцированной электрической поляризации P_{ин} в немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах меньше, чем в магнитоупорядоченных кристаллах. Обнаружено удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными данными.

Проблемы управления основными характеристиками материалов в окрестности точки фазового перехода за счет различных внешних воздействий (электрических и магнитных полей, механических напряжений, излучения и др.) в настоящее время являются одними из важнейших проблем. При изучении влияния внешних электрических и магнитных полей на магнитном и сегнетомагнитном кристаллах (магнитоупорядоченные кристаллы) возникает ряд новых важных явлений, одним из которых является магнитоэлектрический эффект (МЭЭ).

Существование МЭЭ в кристаллах предполагалось еще в прошлом столетии Пьером Кюри (1). В дальнейшем, в работе [2] было показано, что электрическое поле может вызывать наравне с электрической поляризацией и магнитную поляризацию, а магнитное поле - наряду с магнитной и электрическую поляризацию.

Ландау и Лифшиц указали на возможность существования в магнитоупорядоченных кристаллах равновесной электрической поляризации, пропорциональной напряженности магнитного поля (МЕ)_Н, и равновесной намагниченности пропорциональной напряженности электрического поля (МЕ)_Е (линейный МЭЭ) [3]. Это явление было названо Дзялошинским [4] магнитоэлектрическим эффектом, что тесно связано с магнитной симметрией кристалла.

Анализ теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению МЭЭ-ов в магнитоупорядоченных кристаллах показывает, что подавляющее большинство этих работ посвящено изучению линейных магнитоэлектрических эффектов. Однако, в ряде работ приведены экспериментальные и теоретические данные [5, 6], указывающие на существование МЭЭ более высокого порядка. Этот эффект описывается членами в свободной энергии: $\frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_jH_k$ и $\frac{1}{2}\gamma_{ijk}H_iE_jE_k$, обуславливающими нелинейные магнитоэлектрические EH^2 и HE^2 . Ван-Вуд [7] при подробном изучении возможных применений магнитоэлектрических кристаллов показал, что в отдельных случаях полезно использовать магнитоэлектрические эффекты более высокого порядка, чем линейные МЭЭ эффекты. С этой точки зрения, важное научное значение имеют теоретические и экспериментальные исследования нелинейных магнитоэлектрических эффектов (МЕ)_Н и (МЕ)_Е.

В работах [8-11] нелинейные магнитоэлектрические эффекты экспериментально были изучены в магнитоупорядоченных кристаллах. В работе [12] показано, что нелинейные магнитоэлектрические эффекты возможны в любых кристаллах, необязательно в магнитоупорядоченных. В сообщениях [13-15], в рамках вибронной теории сегнетоэлектричества, [16] было показано, что под влиянием магнитного поля меняются диэлектрические свойства немагнитных сегнетоэлектрических кристаллов. Эффект обязан перестройке электронной подсистемы в магнитном поле и связанному с ней перераспределению вибронного вклада в частоту мягкой моды и в другие характеристики кристалла.

Исходя из вышеизложенного, несомненный интерес представляет экспериментальное изучение магнитоэлектрического эффекта $(ME)_H$ в немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах.

В настоящей работе приведены результаты систематического исследования магнитоэлектрических эффектов $(ME)_H$ в сегнетоэлектрических кристаллах $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $BaTiO_3$ и $BaTiO_3 + 2\% Co$.

Изучена зависимость индуцированной внешним постоянным магнитным полем электрической поляризации $P_{ин}$ от напряжённости магнитного поля – $P_{ин}(H)$ при температурах 20, 30, 40, 70 и 120°C, зависимость $P_{ин}$ от температуры $P_{ин}(T)$ при магнитном поле с напряжённостью $H = 6, 9, 11, 5 кЭ$ и зависимость температуры фазового перехода T_K от напряжённости магнитного поля $\Delta T_K^H(H)$.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проведены на высокоплотных керамических образцах с размерами 0,2-0,4см, толщиной 0,5±2мм. Для каждого образца измерение магнитоэлектрического сигнала $(ME)_H$ проводилось 3-4 раза с хорошей воспроизводимостью. Электроды наносились методом вжигания серебряной пасты при температуре порядка 600÷700 °С.

Однородные постоянные магнитные поля с напряжённостью до $H=12кЭ$ создавались с помощью электромагнита химического массспектрометра. Все детали магнитопровода выполнены из стали Армко, имеющей узкую петлю гистерезиса и высокую магнитную проницаемость. Напряжённость магнитного поля между полюсами каждый раз измерялась с помощью теслометра и оценивалось с точностью $\pm 20\div 30Э$. Сигналы $(ME)_H$ измерялись микровольт-микроамперметром постоянного тока типа Ф116/2 с погрешностью $\pm 2,5\%$. Нагрев образца осуществлялся электронагревателем находящимся вне магнитного поля. Температура образца измерялась методом дифференциального термометрирования термопарой хромель – копель (ХК), термо ЭДС которой определялась автоматически с помощью цифрового универсального вольтметра типа В7-21 с погрешностью $\pm 0,01MV$. Входное напряжение стабилизировалось стабилизаторами напряжения. Такая система измерения позволяет в широком диапазоне варьировать скорость нагрева образца, вплоть до 0,1÷0,2°C/мин. С целью устранения влияния поля на результаты измерений была осуществлена электростатическая защита исследуемого образца, а также экранирование тонко проводящих узлов схемы от влияния магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $BaTiO_3$ и $BaTiO_3+2\%Co$ были синтезированы по обычной керамической технологии путем двукратного обжига. Условия синтеза $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ приведены в [17], согласно которой $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ является сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_K=90^\circ C$. Керамический образец $BaTiO_3$ синтезирован из $BaCO_3$ и TiO_2 марки “чистый”.

Для каждого образца при четырех-пяти температурах измерялись зависимости индуцированной внешним постоянным магнитным полем электрической поляризации $P_{ин}$ от напряженности магнитного поля $P_{ин}(H)$, температуры фазового перехода T_K от напряженности магнитного поля – $T_K^H(H)$ и индуцированной электрической поляризации от температуры $P_{ин}(T)$ при $H=Const$.

Таблица 1.

Значения $P_{ин}$ для $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ при температуре $t=20^{\circ}C$ и напряженности магнитного поля напряженностью $H = 4; 6, 5; 9; 11,5кЭ$

№	H (кЭ)	$J_{ф} \cdot 10^{-9}(A)$	$P_{ин} \cdot 10^{-2} (мкКл/см^2)$
I измерения			
1	4	0,06	0,075
2	6,5	0,15	0,185
3	9	0,25	0,300
4	11,5	0,5	0,620
II измерения			
1	4	0,05	0,625
2	6,5	0,14	0,175
3	9	0,20	0,250
4	11,5	0,55	0,700
III измерения			
1	4	0,055	0,070
2	6,5	0,14	0,175
3	9	0,20	0,250
4	11,5	0,5	0,625

С целью наглядной демонстрации высокой точности применяемой методики измерения величины индуцированной внешним постоянным магнитным полем $P_{ин}$ для $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ при температуре $T=20^{\circ}C$ и напряженности магнитного поля $H=4;6,5;9;11,5кЭ$ в Таблице1 приведены значения $P_{ин}$, из которой видно, что измерение магнитоэлектрического сигнала $P_{ин}$ для каждого образца проводилось 3-4 раза с хорошей воспроизводимостью. Полученные при (1)120, (2)70, (3)40, (4)30 и (5)20 $^{\circ}C$ графики зависимости индуцированной внешним постоянным магнитным полем электрической поляризации $P_{ин}$ от напряженности магнитного поля $P_{ин}(H)$ для $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ представлены на Рис.1. Как видно, при каждой температуре в магнитных полях примерно до 3-4кЭ имеет место линейная зависимость между $P_{ин}$ и H.

С возрастанием величины H зависимость $P_{ин}(H)$ становится нелинейной. В поле $H \approx 11,5кЭ$ величина индуцированной поляризации достигает максимального значения $P_{ин}=0,6мкКл/см^2$. На Рис.2 представлен график зависимости индуцированной поляризации $P_{ин}$ от температуры при напряженностях магнитного поля $H=(1)6,5;(2)9;(3)11,5кЭ$. Из рисунка видно, что с повышением температуры величина индуцированной электрической поляризации $P_{ин}$ нелинейно уменьшается.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Согласно успешно развиваемой в последнее время вибронной теории сегнетоэлектричества [13-15], внешние воздействия, значительно влияющие на структуру электронной подсистемы (электрические и магнитные поля, давление и др.), должны обуславливать изменение диэлектрических свойств немагнитных кристаллов. Среди этих воздействий важной особенностью обладает магнитное поле. В реально достигаемых полях $H=10^5 \div 10^6 Э$ оно в пренебрежимо малой степени влияет на фононную подсистему немагнитного кристалла, но, взаимодействуя с орбитальными магнитными моментами зонных электронов,

магнитное поле значительно влияет на его электронную подсистему. Следовательно, с увеличением напряженности магнитного поля возрастает степень взаимодействия магнитного поля с орбитальными магнитными моментами зонных электронов. В результате этого увеличивается величина электрической поляризации $P_{\text{ин}}$, индуцированная внешним постоянным магнитным полем, однако это увеличение носит нелинейный характер.

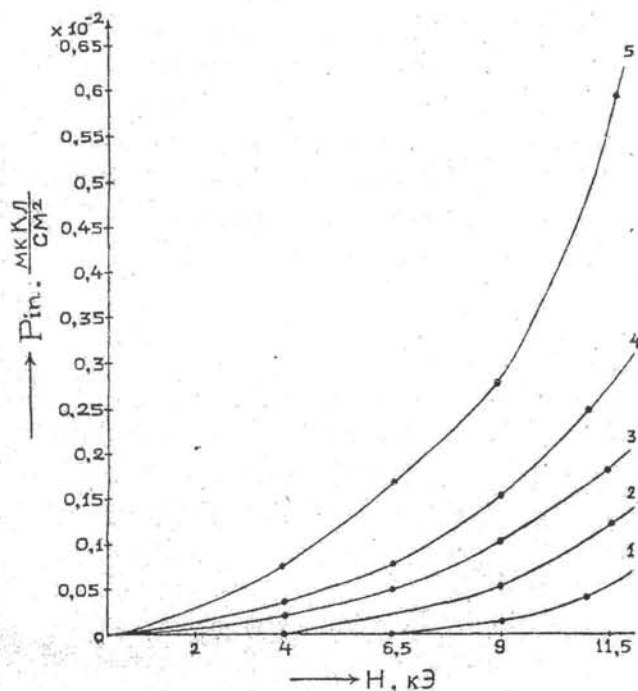


Рис.1.

Зависимость индуцированной внешним магнитным полем электрической поляризации $P_{\text{ин}}$ от напряженности приложенного магнитного поля $P_{\text{ин}}(H)$ для $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ при температурах (1)120, (2)70, (3)40, (4)30 и (5)20°C

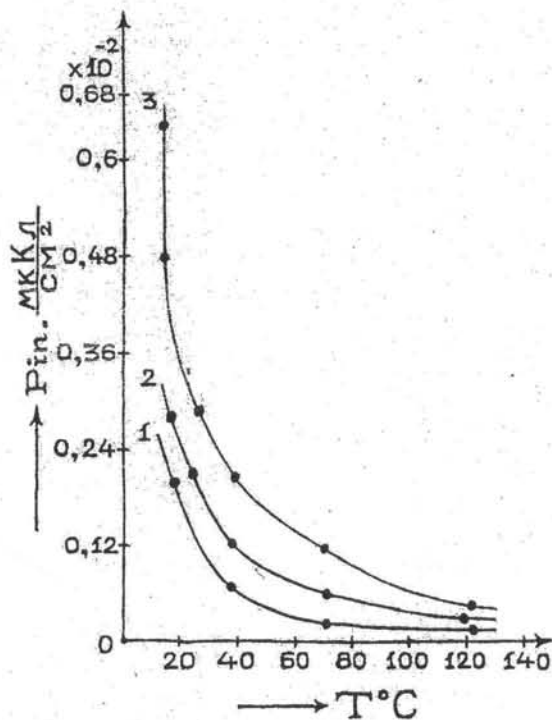


Рис.2.

Зависимость индуцированной электрической поляризации $P_{\text{ин}}$ от температуры $P_{\text{ин}}(T)$ при напряженностях магнитного поля (1)–6,5, (2)–9 и (3)–11,5кЭ.

При сравнении результатов магнитоэлектрических исследований в магнитоупорядоченных, в частности в сегнетомагнитных и немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах, получен ряд важных результатов. Одним из них является то, что величина индуцированной электрической поляризации $P_{\text{ин}}$ в магнитоупорядоченных кристаллах намного больше, чем в немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах. Это по всей вероятности связано с тем, что в сегнетомагнитных кристаллах, помимо индуцированной электрической поляризации, также существуют спонтанные сегнетоэлектрические и магнитные моменты, наличие которых приводит к некоторым отличиям МЭ взаимодействия в сегнетомагнетиках по сравнению с немагнитными сегнетоэлектрическими кристаллами [12].

Разработанная Смоленским [18] и сотрудниками [19-20] термодинамическая теория предсказывает существование для сегнетоферромагнетиков взаимного влияния электрической и магнитной подсистем, в частности линейного магнитоэлектрического эффекта. Следовательно, в сегнетомагнетиках спонтанные магнитоэлектрические эффекты складываются с индуцированной электрической поляризацией, в результате чего

величина индуцированной поляризации в сегнетомагнетиках заметно больше, чем в немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах.

В образцах BaTiO_3 и $\text{BaTiO}_3+2\%\text{Co}$ изучено влияние внешнего магнитного поля на температуру фазового перехода T_K , а также зависимость индуцированной внешним магнитным полем электрической поляризации от напряженности магнитного поля.

На Рис.3 представлен график зависимости $\Delta T_K^H(H)$ и $P_{\text{ин}}(H)$ от напряженности постоянного магнитного поля. Из Рис.3(а) видно, что для «чистого» BaTiO_3 в магнитном поле $H=10\text{кЭ}$ происходит заметное смещение T_K ($\Delta T_K^H=1,75\pm 0,15^\circ\text{C}$). Этот результат согласуется с предсказанием вибронной теории [21] в том, что в широкощельных сегнетоэлектриках-диэлектриках наличие примесей приводит к эффективному ослаблению межзонного электрон-фононного взаимодействия, т.е. к понижению температуры Кюри.

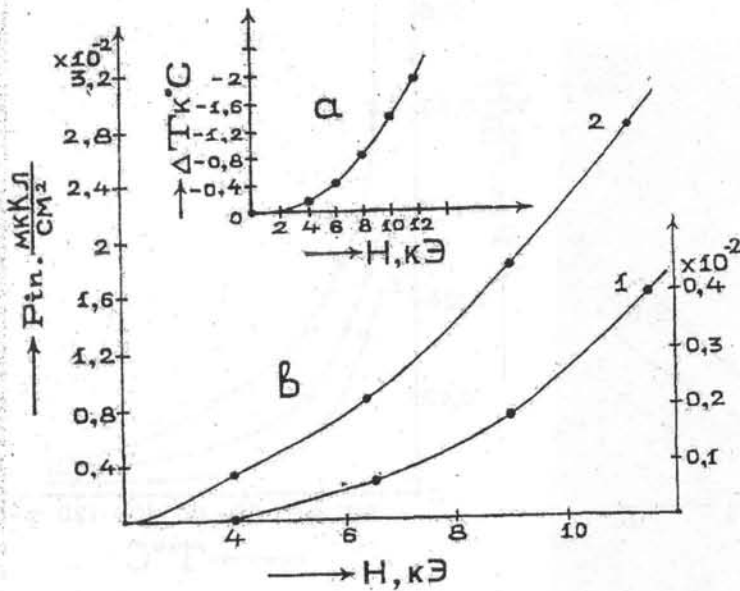


Рис.3.
Зависимость $P_{\text{ин}}$ от напряженности магнитного поля $P_{\text{ин}}(H)$ для (1) BaTiO_3 и (2) $\text{BaTiO}_3+2\%\text{Co}$ при температуре 20°C ;
(а)- зависимость температуры фазового перехода от напряженности магнитного поля $\Delta T_K^H(H)$ для BaTiO_3 .

Из Рис.3(в) видно, что зависимость индуцированной электрической поляризации $P_{\text{ин}}$ от напряженности магнитного поля для «чистого» BaTiO_3 и $\text{BaTiO}_3+2\%\text{Co}$ практически имеет одинаковый характер, т.е. с повышением H индуцированная электрическая поляризация $P_{\text{ин}}$ линейно увеличивается и в поле $H=11,5\text{кЭ}$ достигает максимального значения соответственно $0,4$ и $2,8\text{мкКл/см}^2$. Как видно из Рис.3, для $\text{BaTiO}_3+2\%\text{Co}$ величина $P_{\text{ин}}$ намного больше, чем для «чистого» BaTiO_3 . Это, по всей вероятности, связано тем, что в составе $(\text{BaTiO}_3+2\%\text{Co})$ имеется магнитный атом Co и $\text{BaTiO}_3+2\%\text{Co}$ ведет себя как магнитоупорядоченный кристалл. Это еще раз доказывается тем, что в магнитоупорядоченных кристаллах величина $P_{\text{ин}}$ намного больше, чем в немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах.

Таким образом, наши экспериментальные данные впервые показывают, что магнитоэлектрический эффект $(\text{ME})_H$ имеет место и в немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах, что хорошо согласуется с предсказанием вибронной теории.

Следует, однако отметить, что величина индуцированной электрической поляризации в немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах меньше, чем в магнитоупорядоченных кристаллах.

1. P.Cure, *J. Phys.*, **3^o Ser.** (1894) 393.
2. С. А.Богуславский, *Избранные труды по физике*, Физматгиз, (1961) 231.
3. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М., (1957) 158.
4. И.Е.Дзялошинский, *ЖЭТФ*, **37** (1954) 881.
5. Н.Scmid, *Int. J. Magn.*, **4** (1973) 337.
6. Т.Н.О'Dell, *Int. J. Magn.*, **4** (1973) 230.

7. E.VanWood, A.E.Austin, *Int. Magnetolectric interaction phenomena in crystals*, London; New York; Paris, (1978) 181.
8. I.H.Ismailzade, R.G.Yakupov, *Phys. Stat. Sol. Ser. (a)*, **32** (1975) 12161.
9. I.H.Ismailzade, R.M.Ismailov, A.I.Alekperov, *Phys. Status Solidi (a)*, **57** (1980) 99.
10. I.H.Ismailzade, R.M.Ismailov, A.I.Alekperov, F.M.Solayev, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **66** (1981) 119.
11. I.H.Ismailzade, R.M.Ismailov, A.I.Alekperov, F.M.Solayev, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **68** (1981) 81k.
12. Г.А.Смоленский, И.Е.Чулис, *УФН*, **137** (1982) 415.
13. I. V.Bersuker, V.G.Vekhter, V.P.Zenchenko, *Ferroelectrics*, **12** (1976) 373.
14. Б.Г.Вехтер, В.П.Зенчинко, И.Б.Берсукер, *ФТТ*, **18** (1976) 2375.
15. V.G.Vekhter, V.P.Zenchenko, I.B.Bersuker, *Ferroelectrics*, **20** (1978) 163.
16. I. V.Bersuker, V.G.Vekhter, *Ferroelectrics*, **20** (1978) 137.
17. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов, Р.И.Аграновская, *ФТТ*, **1** (1959) 170.
18. Г.А.Смоленский, *Физика твердого тела*, **4** (1962) 1095.
19. Г.М.Недлин, *Физика твердого тела*, **4** (1962) 3569.
20. А.И.Мицек, Г.А.Смоленский, *Физика твердого тела* **4** (1962) 3581.
21. Н.Н.Кристофель, *Препринт Г1-41*, Тарту, 1975.

QEYRİ-MAQNİT SEQNETOELEKTRİK $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $BaTiO_3$ və $BaTiO_3+2\%Co$
KRİSTALLARINDA MAQNETOELEKTRİK EFFEKTİ

R.M.İSMAYİLOV, O.A.HÜMBƏTOV

Seqnetoelektrik $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $BaTiO_3$ və $BaTiO_3+2\%Co$ kristallarında xarici maqnit sahəsinin tə'siri ilə yaranan maqnetoelektrik $(ME)_H$ effekti öyrənilmişdir. $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ seqnetoelektrik kristalı üçün xarici maqnit sahəsinin tə'siri ilə yaranan elektrik polyarizasiyasının P 20, 30, 40, 70 və 120°C temperaturlarında maqnit sahəsinin gərginliyindən, həmçinin $H=Const$ olduqda temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir. (1) $BaTiO_3$ və (2) $BaTiO_3+2\%Co$ üçün isə P_{in} -in otaq temperaturunda və $BaTiO_3$ üçün faza keçidi temperaturunun maqnit sahəsinin gərginliyindən asılılığı $P_{in}(T)$ və $\Delta T_K^H(T)$ öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, seqnetoelektrik kristallar üçün də maqnetoelektrik $(ME)_H$ effekti müşahidə olunur. Lakin, seqnetoelektriklərdə tə'sirlə yaranan elektrik polyarizasiyasının qiyməti maqnit kristallarındakına nisbətən kiçik olur. Nəzəri və təcrübi qiymətlər arasında müəyyən uyğunluq alınmışdır.

MAGNETOELECTRIC EFFECT in NONMAGNETIC FERROELECTRICAL $Pb(Sc_2Nb_{1/2})O_3$, $BaTiO_3$ and
 $BaTiO_3+2\%Co$ CRYSTALS

R.M.ISMAILOV, O.A.GUMBATOV

The magnetolectric investigations in $Pb(Sc_2Nb_{1/2})O_3$, $BaTiO_3$ and $BaTiO_3+2\%Co$ nonmagnetic ferroelectric crystals were carried out. The dependences of electric polarization P_{in} induced by external constant magnetic field, on the constant magnetic field intensity H, $P_{in}(H)$ at temperatures 20, 30, 40, 70 and 120°C were studied. The dependences of P_{in} on the temperature at $H=const$ and the magnetic field intensity $\Delta T_K(H)$ also were investigated. Magnetolectric effect $(ME)_H$ was shown to takes place for nonmagnetic ferroelectric crystals too. However, the value of induced electric polarization P_{in} in nonmagnetic ferroelectric crystals was lower, than in magnetoregulated crystals. It's observed the satisfactory coordination between the theoretical and experimental data.

Редактор:Т.Мамедов