

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И МАГНИТОСТРИКЦИЯ В ПАРАМАГНИТНОМ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКЕ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

А. И. Харьковский^{a,c}, Ю. В. Шалдин^{a,b}, В. И. Нижанковский^a*

^a *Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур
53-421, Вроцлав, Польша*

^b *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

^c *Институт физики высоких давлений им. А. Ф. Верещагина Российской академии наук
142190, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 мая 2013 г.

В широком диапазоне температур подробно исследованы прямой магнитоэлектрический эффект, магнитострикция и магнитный момент в монокристаллах пьезоэлектрического парамагнитного $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в магнитных полях до 14 Тл для нескольких направлений магнитного поля относительно кристаллографических осей. При температурах выше 20 К магнитоэлектрический эффект строго квадратичен по магнитному полю во всем диапазоне магнитных полей, однако при уменьшении температуры область квадратичности изменяется в сторону все меньших полей. Для объяснения величины магнитоэлектрического эффекта рассмотрен вклад пьезоэффекта, связанного с магнитострикцией. Показано, что при гелиевой температуре, когда величина магнитоэлектрического эффекта велика, пьезоэффектом вообще можно пренебречь, так как его величина не превышает 1%, однако при $T = 40$ К, когда величина магнитоэлектрической поляризации сильно падает, относительный вклад пьезоэффекта возрастает до 10%. В отличие от ранее существовавшего предположения о быстром и полном насыщении магнитоэлектрического эффекта в полях, превышающих 3 Тл, в действительности полного насыщения не наблюдается даже при 14 Тл.

DOI: 10.7868/S0044451013120109

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что взаимосвязь между статическими значениями электрических и магнитных величин в уравнениях Максвелла отсутствует. Однако еще в 1894 г. Пьер Кюри [1] сделал утверждение, что существование такой связи не противоречит соображениям симметрии. Несколько позднее на заре квантовой механики влиянию электрического поля на магнитные свойства и магнитного поля на диэлектрические свойства уделялось значительное внимание и некоторые теоретические аспекты этой проблемы можно найти в известной монографии Ван Флека [2]. Немногочисленные попытки обнаружить такое влияние в эксперименте положительного результата тогда не принесли.

Существенное продвижение в понимании проблемы связано с введением в научный оборот Ландау и Лифшицем понятия магнитной симметрии [3], а также Шубниковым [4] понятия цветной симметрии в 1951 г. В частности, Ландау и Лифшиц чисто феноменологически показали, что в определенных классах магнитной симметрии существует линейный магнитоэлектрический эффект. В дальнейшем Дзялошинский показал, что антиферромагнитный Cr_2O_3 принадлежит к одному такому магнитному классу, а Астров [5], а затем и Радо [6] продемонстрировали экспериментально существование линейного магнитоэлектрического эффекта в Cr_2O_3 .

С середины 60-х гг. прошлого столетия, после открытия линейного магнитоэлектрического эффекта в сегнетомагнетиках семейства борацитов [7], начинается развитие исследований магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в мультиферроиках. А после обнаружения в них [8] в 2003 г. гигантского

*E-mail: akharkovskiy@inbox.ru

МЭ-эффекта интерес к мультиферроикам привлек настолько большое внимание, что количество опубликованных к настоящему моменту работ насчитывает уже многие десятки, если не сотни.

В кристаллах, не обладающих магнитным порядком, т. е. в диамагнетиках или парамагнетиках, явление до сих пор остается малоизученным. Вероятно, единственная опубликованная работа [9] посвящена обнаружению и исследованию квадратичного МЭ-эффекта в $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при низких температурах в умеренных по величине магнитных полях. Эта работа, как ни странно, в свое время не привлекла к себе большого внимания и, насколько нам известно, до сих пор не была повторена на новом уровне возросших экспериментальных возможностей, хотя, судя по обильному цитированию, хорошо известна.

В настоящей работе подробно исследованы нелинейный МЭ-эффект, магнитострикция и магнитный момент в монокристаллах пьезоэлектрического парамагнитного $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в магнитных полях до 14 Тл и его анизотропия, а также представлено простое объяснение одного из вкладов в данное явление совершенно отличное от того, которое дают авторы только что процитированной работы.

Тетрагональный $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — природный минерал ретгерсит — имеет точечную группу 422, его структура не обладает центром инверсии из-за наличия винтовой оси четвертого порядка, при комнатной температуре является пьезоэлектриком и обладает гиротропией, т. е. способностью вращать плоскость поляризации света. Во всем исследованном нами диапазоне температур $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ находится в парамагнитном и параэлектрическом состояниях и, поскольку не обладает ни магнитным, ни электрическим упорядочением, является максимально простым объектом для исследования МЭ-эффекта в наиболее чистом его виде. Все измерения были выполнены на образцах монокристаллов, выращенных из водных растворов по технологии, разработанной в Институте кристаллографии РАН.

Измерения в магнитном поле были выполнены в криостате Oxford Instruments со сверхпроводящим магнитом с максимальным полем 15 Тл. Измерения магнитного момента проведены на вибрационном магнитометре с шаговым двигателем, описанным в работе [10]. Измерения магнитострикции выполнены на емкостном dilatометре, подробно описанном в работе [11]. Прямой магнитоэлектрический эффект, т. е. индуцированный магнитным полем электрический заряд, который измерялся электрометром Keithly 642, изучался на вставке в магнит с сапфировыми изоляторами и ранее использовался

в работе [12]. Стабилизация температуры, которая особенно важна при dilatометрических измерениях, во всех экспериментах поддерживалась с точностью 1 мК.

2. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

В цитированной уже работе [9] МЭ-эффект изучался с помощью модуляционной методики, в которой наряду с постоянным магнитным полем используется еще и небольшое по величине переменное магнитное поле, так что при этом фактически измеряется производная электрического заряда по магнитному полю. В наших экспериментах измерялась зависимость индуцированного магнитным полем статического заряда при медленной непрерывной развертке поля. Таким образом, наши результаты соотносятся с ранее опубликованными результатами соответственно как функция и ее производная. Изучение прямого магнитоэлектрического эффекта было выполнено на монокристаллических пластинках b -среза, т. е. электрическая поляризация измерялась вдоль направления [010], а магнитное поле было ориентировано в плоскости пластинки ac . Ориентация образцов осуществлялась по плоскости спайности (001) и отрезке монокристалла с точностью порядка 1° или на автоматическом рентгеновском дифрактометре. Затем от такого монокристалла весьма деликатно при помощи проволочной пилы с тонким абразивом отрезалась пластинка толщиной 1–2 мм. Electroды были изготовлены с помощью серебряной пасты, которая наносилась на чистую поверхность кристалла. На рис. 1 показана зависимость индуцированной магнитным полем электрической поляризации для трех различных ориентаций магнитного поля относительно кристаллографических направлений в плоскости ac пластинки площадью 0.07 см^2 при температуре жидкого гелия.

Когда магнитное поле приложено вдоль оси c , т. е. по направлению [001], величина эффекта минимальна и отличается от нуля, скорее всего, только вследствие не совсем точной ориентации кристалла. Эффект становится максимальным, когда угол между магнитным полем и осью c составляет 45° , причем его знак меняется при повороте на 90° . Для изучения угловой зависимости МЭ-эффекта был использован поворотный столик, на котором закреплялся образец, так что пластинку с электродами можно было вращать в постоянном магнитном поле. Индуцированный при этом электрический заряд измерялся как функция угла между направлением

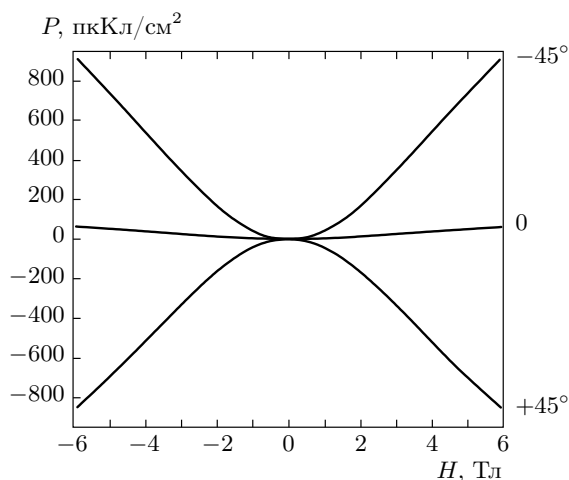


Рис. 1. Наведенная магнитным полем электрическая поляризация и анизотропия поля в пластинке *b*-среза монокристалла NiSO₄·6H₂O площадью 0.07 см² при температуре 4.2 К. Магнитное поле ориентировано в плоскости *ac* пластинки и составляет с осью *c* угол, указанный на рисунке. Верхняя и нижняя кривые относятся к разным ориентациям

магнитного поля относительно кристаллографических направлений в плоскости *b*-среза. Эти измерения, выполненные при температуре жидкого гелия, показали, что индуцированная магнитным полем электрическая поляризация $P(H, \nu) = k(H) \sin 2\nu$, где ν — угол между направлением магнитного поля и осью *c*, что согласуется с результатом, опубликованным ранее [9].

Из представленных на рисунке измерений также следует, что МЭ-эффект является четной функцией магнитного поля и на начальном участке хорошо аппроксимируется квадратичной зависимостью от поля *H*. Однако при дальнейшем увеличении магнитного поля наблюдается отклонение от квадратичной зависимости с тенденцией к насыщению, которая увеличивается с понижением температуры, см. рис. 2.

МЭ-эффект сильно зависит от температуры, уменьшаясь с ее ростом, и наблюдается вплоть до $T = 120$ К (самая высокая температура, при которой проводились измерения), где он еще имеет значительную величину, см. рис. 3. При температурах выше 20 К МЭ-эффект является строго квадратичной по полю функцией, $P = \beta H^2$, во всем диапазоне магнитных полей, а при более низких температурах отклонение от квадратичности нарастает с понижением температуры. При температуре ниже 3 К характер кривой изменяется и она, строго говоря, уже

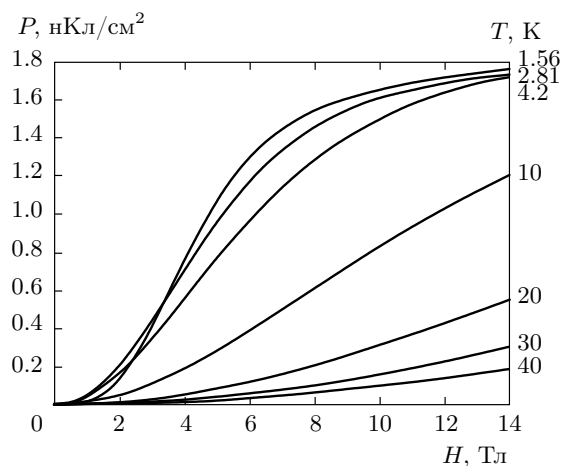


Рис. 2. Электрическая поляризация в пластинке *b*-среза монокристалла NiSO₄·6H₂O площадью 0.07 см², наведенная магнитным полем и измеренная при различных температурах. Магнитное поле ориентировано в плоскости *ac* пластинки на крутильном устройстве по максимуму сигнала и составляет с осью *c* угол равный 45°

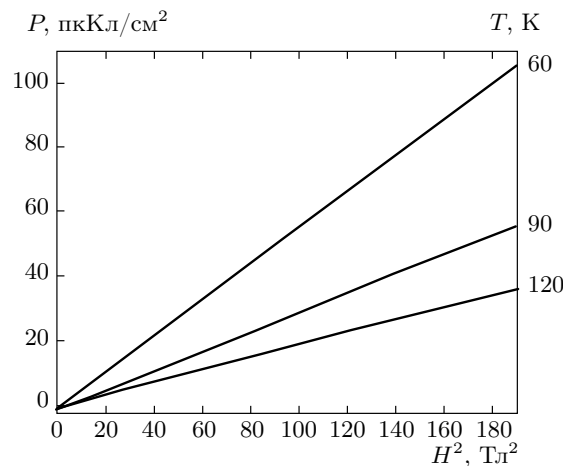


Рис. 3. Электрическая поляризация в пластинке *b*-среза NiSO₄·6H₂O площадью 0.09 см², наведенная магнитным полем как функция квадрата магнитного поля, измеренная при высоких температурах. Магнитное поле ориентировано в плоскости *ac* пластинки и составляет с осью *c* угол 45°

ни на каком участке не описывается параболой точно. При температуре 30 К и выше проведение прямой по методу наименьших квадратов дает коэффициент регрессии 0.99999. Для сохранения коэффициента регрессии на уровне не ниже 0.9999 приходится последовательно уменьшать верхнюю границу маг-

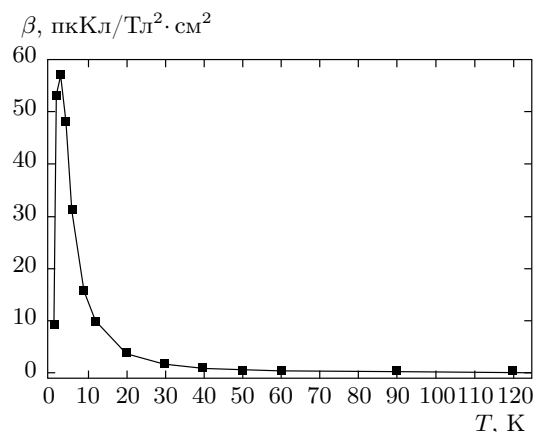


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента, связывающего МЭ-поляризацию и магнитное поле $P = \beta H^2$

нитного поля H_{max} . Так, при 20 К ее значение падает до $H_{max} = 1.46$ Тл, последовательно уменьшаясь до 0.8 Тл при $T = 3$ К, а при $T = 1.48$ К, даже при уменьшении H_{max} до 0.4 Тл, коэффициент регрессии все равно не превышает величину 0.9982. На рис. 4 показана температурная зависимость коэффициента β , который имеет ярко выраженный максимум. Наличие этого максимума и температура, при которой он наблюдается, также хорошо коррелируют с данными работы [9], полученными в магнитных полях до 0.6 Тл.

3. МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ

Ранее магнитные свойства ретгерсита и его теплоемкость при низких температурах были достаточно подробно исследованы в умеренных по величине магнитных полях (см. ссылки и обсуждение в работе [13]), а также в полях до 9 Тл для $H \parallel c$ и $H \parallel a$ [14, 15]. На температурной зависимости теплоемкости отчетливо проявляется максимум вблизи 3 К, который авторы работы [13] идентифицируют как аномалию Шотки. Положение этого максимума в температурной зависимости теплоемкости совпадает с положением максимума температурной зависимости коэффициента β , приведенной на рис. 4. Однако данные для сильных полей и интересующей нас ориентации магнитного поля в литературе обнаружить не удалось. Мы провели такие измерения, которые представлены на рис. 5, где изображены изотермы магнитного момента монокристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в магнитных полях до 14 Тл. Зависимости магнитного момента при гелиевой и более низких температурах

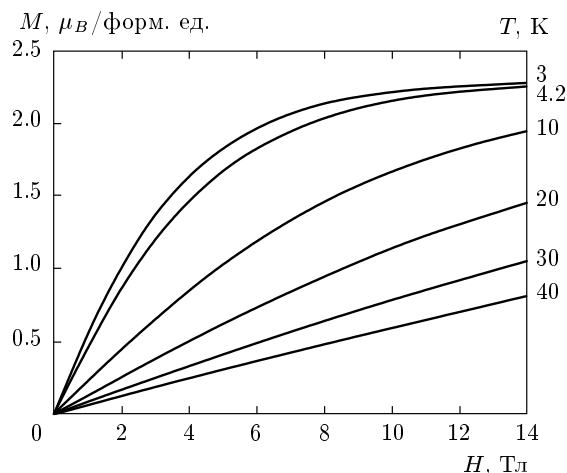


Рис. 5. Изотермы продольного магнитного момента (в магнетонах Бора) монокристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах. Магнитное поле ориентировано в плоскости ac и составляет с осью c угол 45°

сильно нелинейны и стремятся к насыщению. При увеличении температуры нелинейность уменьшается и при $T = 30$ К зависимость магнитного момента от поля уже практически линейна.

4. МАГНИТОСТРИКЦИЯ

Исследуемый кристалл принадлежит к точечной группе 422 и, следовательно, является пьезоэлектриком. Кроме того, ясно, что в магнитном поле его размеры должны меняться из-за магнитоэлектричества, которая, в свою очередь, может привести к электрической поляризации вследствие пьезоэффекта. Для выяснения вклада в МЭ-эффект пьезоэффекта, вызванного магнитоэлектричеством, были проведены подробные измерения магнитоэлектричества. Образцы отрезались от ориентированных монокристаллов с помощью проволоочной пилы, затем рабочие поверхности тщательно шлифовались на специальном устройстве, так чтобы они были параллельны с высокой точностью. Прежде чем перейти к описанию результатов магнитоэлектричества, введем дополнительное обозначение направления по биссектрисе угла между осями a и c в плоскости ac , которое обозначим как d , а перпендикулярное ему направление в той же плоскости примем за d^* .

Нам необходимо было провести, как минимум, три независимых измерения магнитоэлектричества во взаимно перпендикулярных направлениях и определить величины продольной и двух поперечных

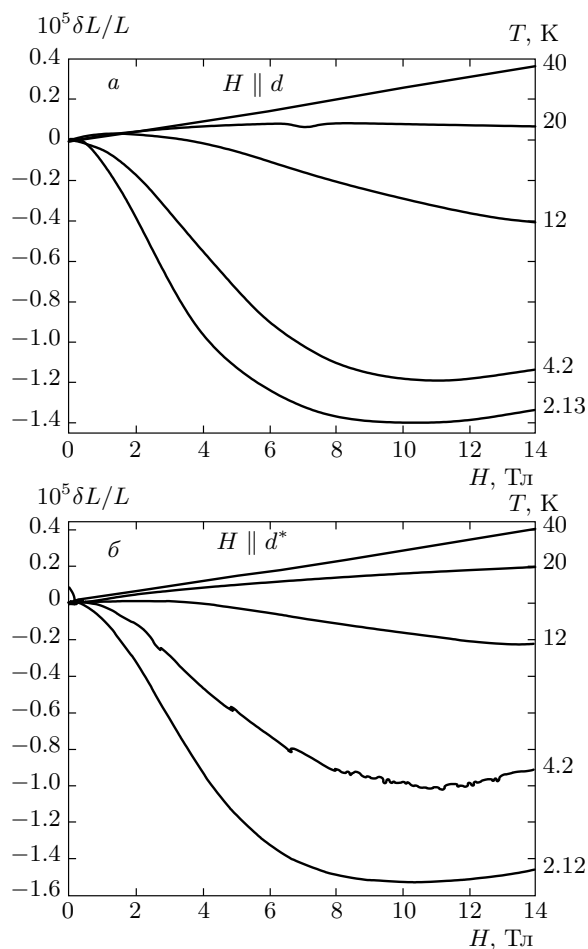


Рис. 6. Изотермы продольной магнитострикции двух монокристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вдоль направлений d и d^* , измеренные при различных температурах

магнитострикций для ориентации магнитного поля вдоль направления d (d^*).

Напомним, что в случае, когда магнитное поле приложено вдоль направления d ($H \parallel d$), и тогда, когда оно сориентировано вдоль кристаллографически эквивалентного ему направления d^* ($H \parallel d^*$), МЭ-эффект имеет разные знаки. Поскольку эти направления кристаллографически неотличимы, для полноты картины магнитострикция исследовалась как для одного, так и для другого направления.

На рис. 6 представлены результаты измерений продольной магнитострикции для двух таких взаимно перпендикулярных направлений, полученные на двух образцах, отрезанных от одной пластинки. Эти результаты неплохо согласуются между собой, а небольшое различие в абсолютных величинах стрикции, вероятно, связано с неэквивалентностью

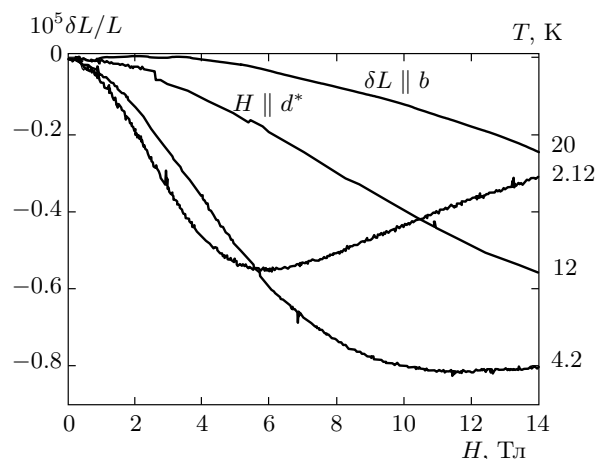


Рис. 7. Изотермы поперечной магнитострикции монокристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные при различных температурах. Магнитное поле $H \parallel d^*$, магнитострикция направлена вдоль b

в ориентации как относительно кристаллографических осей, так и относительно направления магнитного поля. В обоих случаях при низких температурах, $T \leq 12$ К, магнитострикция существенно нелинейна, насыщается и отрицательна по своей величине. При повышении температуры абсолютная величина магнитострикции уменьшается, так что при $T \geq 20$ К она меняет знак, нелинейность при этом сильно уменьшается, а насыщение не наблюдается даже в самых больших полях.

Теперь обратимся к поперечной по отношению к магнитному полю магнитострикции. На рис. 7 представлены изотермы магнитострикции монокристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вдоль направления b , когда магнитное поле направлено вдоль d^* . Так же, как и в случае продольной магнитострикции, компонента этой поперечной магнитострикции отрицательна, однако ее абсолютная величина примерно вдвое меньше значения для продольной стрикции. При повышении температуры абсолютное значение стрикции также уменьшается, но при $T = 20$ К знак еще не меняется. Различие состоит в присутствии ярко выраженного минимума при $T = 2.12$ К.

Остается рассмотреть еще один недостающий вариант поперечной магнитострикции, когда магнитное поле и стрикция лежат в плоскости ac . Он показан на рис. 8: магнитное поле $H \parallel d^*$, а магнитострикция измерена вдоль d . Магнитострикция нелинейна, ее величина положительна, а абсолютное значение почти такое же, как и для случая на рис. 7. Она уменьшается при увеличении температу-

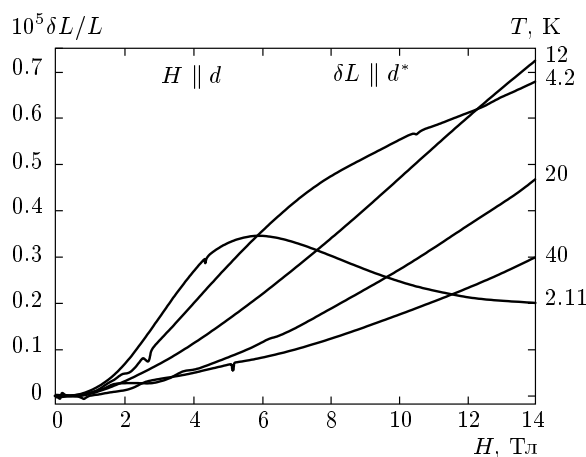


Рис. 8. Изотермы поперечной магнитострикции монокристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, измеренные при различных температурах. Магнитное поле $H \parallel d^*$, магнитострикция направлена вдоль d

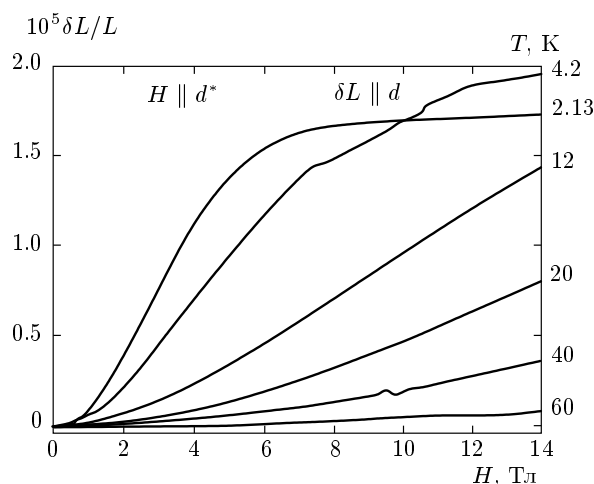


Рис. 9. Изотермы поперечной магнитострикции монокристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, измеренные при различных температурах. Магнитное поле $H \parallel d$, магнитострикция направлена вдоль d^*

ры, а при $T = 2.11$ К так же, как и на предыдущем рисунке, наблюдается хорошо выраженный экстремум, только теперь уже не минимум, а максимум. Еще одно отличие от двух предыдущих рисунков состоит в том, что при $T = 4.2$ К магнитострикция не насыщается, а ее значение при $T = 12$ К не меньше, а больше значения при $T = 4.2$ К. Из приведенных на рис. 6 зависимостей продольной магнитострикции для двух кристаллографически эквивалентных направлений видно, что они практически идентичны. Измерения поперечной магнитострикции для кристаллографически эквивалентного направления, когда магнитострикция измеряется по d^* , а магнитное поле $H \parallel d$, обнаружили существенное различие между этими идентичными направлениями. Эти измерения изображены на рис. 9. Прежде всего необходимо отметить, что на рис. 9 абсолютная величина магнитострикции превышает аналогичную величину, показанную на рис. 8, почти в три раза, а при $T = 2.13$ К вместо максимума наблюдается насыщение. Однако обе магнитострикции положительны.

Для завершения описания результатов измерений магнитострикции необходимо еще заметить, что все они выполнены на образцах, отрезанных от одной пластинки. При этом результаты измерений, показанные на рис. 6а и на рис. 9, получены на одном и том же образце №1. Результаты на рис. 6б и на рис. 8 также получены на одном образце №2.

5. ПЬЕЗОКОЭФФИЦИЕНТ

Для расчета вклада в МЭ-эффект пьезоэффекта, вызванного магнитострикцией, необходимо знать значение пьезокоэффициента при соответствующей температуре. Как правило, в литературе приводятся значения пьезокоэффициента при температурах близких к комнатной. Как изменится его значение при понижении температуры, заранее предсказать очень сложно. Поэтому нам необходимо было измерить еще и эту величину. Для этой цели непосредственно в электрометрическую вставку, в которой исследовался МЭ-эффект, был поставлен простой механизм, позволявший создавать калиброванное усилие, сдавливающее образец вдоль выбранного направления, при повороте винта, расположенного снаружи фланца электрометрической вставки. Угол поворота отсчитывался по изменению сопротивления однооборотного потенциометра. Таким образом, можно было непосредственно снимать зависимость электрического заряда от приложенной к образцу внешней силы при выбранных температуре и магнитном поле. Для нашего конкретного случая пьезоэффект поперечный: силу необходимо прикладывать вдоль направления d , а заряд измерять на плоскостях ac , при этом площадь поверхности граней учитывать не нужно.

Проведенные нами измерения пьезокоэффициента показали, что его значение практически не зависит от температуры и при $T = 4.2$ К равно $d_{25} = 5.16$ пкКл/Н, а при комнатной температуре —

5.21 пкКл/Н, что хорошо согласуется с литературными данными [16].

Модернизация электрометрической вставки для прямых измерений пьезокоэффициента позволяла также исследовать влияние магнитного поля на его величину. Проведенные измерения показали, что при низкой температуре, $T = 4.2$ К, величина пьезокоэффициента не зависит от магнитного поля менее 14 Тл с точностью $\pm 2\%$. Кроме того, было сделано следующее наблюдение. Измерение пьезокоэффициента проводилось при одноосном сжатии кристалла, электрическая поляризация при этом имела знак противоположный знаку МЭ-эффекта.

6. ОБСУЖДЕНИЕ

Прямыми измерениями показано, что для пластинки b -среза при вращении магнитного поля в плоскости ac электрическая поляризация возникает вдоль направления b , т. е. МЭ-эффект является поперечным, причем при $H \parallel a$ и $H \parallel c$ его величина равна нулю, а для $H \parallel d$ и $H \parallel d^*$ она максимальна по модулю, однако для d и d^* имеет разные знаки. Пьезоэффект в $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также является поперечным и его характеристическая поверхность [17] такова, что для b -среза имеются четыре лепестка, вытянутых вдоль d и d^* , так что его величина вдоль этих направлений максимальна по модулю, но имеет разные знаки, а вдоль a и c равна нулю, так что его симметрия тождественна симметрии МЭ-эффекта. Другими словами, тензор МЭ-эффекта и пьезотензор являются идентичными по своей форме. Естественно, что в таком случае возникает вопрос, не является ли МЭ-эффект простым следствием пьезоэффекта, вызванного магнитострикцией? Поэтому сначала рассмотрим именно этот важный вопрос.

Итак, мы измерили три главные независимые магнитострикционные деформации и пьезокоэффициент. Зная упругие модули жесткости при температуре жидкого гелия из литературы [18], можно рассчитать вклад в МЭ-эффект пьезоэффекта, вызванного магнитострикцией. Для точечной группы 422, к которой принадлежит ретгерсит, отличны от нуля только два пьезоэлектрических коэффициента d_{14} и d_{25} , причем $d_{25} = -d_{14}$ [17]. Для нашего случая электрическая поляризация $P = d_{25}\sigma_{11}^*$, где σ_{11}^* — компонента тензора механического напряжения в системе координат повернутой относительно оси b на 45° , что отмечено звездой. Это механическое напряжение на грань d равно

$$\sigma_{11}^* = C_{11kl}^* \varepsilon_{kl}^*, \quad (1)$$

где C_{11kl}^* — тензор упругой жесткости, а ε_{kl}^* — тензор деформации в новой повернутой системе координат. Матрица коэффициентов упругой жесткости для точечной группы 422 имеет следующий вид [17]:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}.$$

Следовательно, выражение (1) преобразуется к следующему виду:

$$\sigma_{11}^* = C_{1111}^* \varepsilon_{11}^* + C_{1122}^* \varepsilon_{22}^* + C_{1133}^* \varepsilon_{33}^*. \quad (2)$$

Для нахождения величин модулей упругой жесткости в новой системе координат, обозначенной звездой, воспользуемся стандартной процедурой:

$$C_{mnop}^* = \alpha_{mi} \alpha_{nj} \alpha_{ok} \alpha_{pl} C_{ijkl}, \quad (3)$$

где α_{mi} — элементы матрицы перехода в новую, повернутую на 45° вокруг оси b , систему координат:

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}.$$

После простых преобразований найдем

$$\begin{aligned} C_{1111}^* &= 0.25(C_{11} + 2C_{13} + C_{33} + 4C_{44}), \\ C_{1122}^* &= 0.5C_{12}, \\ C_{1133}^* &= 0.25(C_{11} + 2C_{13} + C_{33} - 4C_{44}). \end{aligned}$$

Подставив соответствующие значения модулей упругой жесткости при $T = 4.2$ К [18], получим $C_{1111}^* = 4.725$, $C_{1122}^* = 2.07$, $C_{1133}^* = 2.015$ в единицах 10^6 Н/см². Из магнитострикционных измерений в поле 14 Тл возьмем $\varepsilon_{11}^* = -1.1 \cdot 10^{-5}$, $\varepsilon_{22}^* = -0.8 \cdot 10^{-5}$, $\varepsilon_{33}^* = 2.0 \cdot 10^{-5}$ и тогда получим, что механическое напряжение $|\sigma_{11}^*| = 1.86$ Н/см². Тогда искомая величина электрической пьезополяризации, вызванной магнитострикцией, будет равна $P_{piez} = 5.16$ пкКл/Н \cdot 1.86 Н/см² = 9.58 пкКл/см², а измеренная величина электрической поляризации $|P_{me}| = 1.72$ нКл/см². Из этого сравнения следует, что вклад пьезоэффекта в наблюдаемую суммарную величину электрической поляризации при $T = 4.2$ К, состоящей из чистого МЭ-эффекта плюс пьезоэффекта, составляет не более 1% и этим вкладом можно пренебречь. Однако при $T = 40$ К, когда

величина МЭ-поляризации сильно уменьшается, относительный вклад пьезоэффекта возрастает до 7%, так же как и при $T = 1.5$ К его относительный вклад увеличивается до 2.6%.

Таким образом, из прямых измерений магнитострикции, МЭ-эффекта и пьезокоэффициента можно заключить, что пьезомагнитострикционный вклад в магнитоэлектрический эффект хотя и не является определяющим, но все же составляет значительную величину. Эта величина в несколько раз превышает ту, которая оценена из предположения, сделанного из наблюдения влияния сильного электрического поля на спектр ЭПР [9]. Теоретический подход, развитый авторами той же работы и основанный на квантово-механических расчетах иона Ni^{++} , находящегося в кристаллическом поле в нецентросимметричной позиции, хорошо описывал температурный ход МЭ-эффекта. Однако, по мнению авторов, развитый подход применим только для малых (до 3 Тл) магнитных полей и, согласно сделанным предсказаниям, в больших полях должен был быстро насыщаться. Данное предсказание находится в противоречии с приведенными результатами: даже при самой низкой доступной нам температуре МЭ-эффект еще далек от насыщения в поле 14 Тл (рис. 2).

Приведем еще величину коэффициента пропорциональности β между электрической поляризацией P и квадратом магнитного поля для температуры 30 К, т. е. такой температуры, где зависимость $P = \beta H^2$ уже является точной во всем диапазоне доступных нам магнитных полей. Здесь $\beta = 1.9$ пкКл/Тл²·см². Нам не с чем сравнить это абсолютное значение, так как в работе [9] использовалась иная техника, и аналогичная величина приведена в относительных единицах. Кроме того, в цитированной работе фактически изучалась производная МЭ-эффекта по магнитному полю в малых магнитных полях. Разработанная авторами теория предсказывает сильное отклонение от квадратичной зависимости и быстрое падение МЭ-эффекта для полей больших 3–6 Тл с ростом магнитного поля. Из проведенного нами исследования можно с уверенностью утверждать, что при температурах 30 К и выше такого отклонения от квадратичной зависимости не наблюдается вплоть до самых больших полей. Однако при уменьшении температуры такое отклонение реально наблюдается, притом оно тем заметнее, чем ниже температура. Так, уже при $T = 4.2$ К величина dP/dH начинает отклоняться от линейной зависимости при $H = 1$ Тл, проходя через максимум немного выше $H = 3.5$ Тл, и уменьшается по величине в 7 раз

(от максимума), что говорит в пользу справедливости развитого указанными авторами теоретического подхода. Однако в отличие от ранее существовавшего предположения о быстром и полном насыщении МЭ-эффекта в полях, превышающих 3 Тл, в действительности полного насыщения не наблюдается даже при $H = 14$ Тл.

Итак, в результате проведенных исследований выяснено, что МЭ-эффект складывается из двух вкладов, один из которых является очевидным, если не сказать тривиальным, и для пьезоэлектриков рассмотренной точечной группы является исключительно следствием симметрии кристалла и только его величина зависит от конкретных химических элементов его составляющих. В этом смысле ответ на вопрос, будут ли пьезоэлектрики, относящиеся к другим классам симметрии, проявлять МЭ-эффект, зависит от конкретного вида их тензоров — пьезоэлектрического, магнитострикционного, а также тензора упругой сжимаемости.

Авторы выражают благодарность З. Б. Перекалюной и А. Э. Волошину за предоставленные монокристаллы ретгерсита.

Все измерения выполнены в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Кюри, *Избранные труды*, Наука, Москва (1966), с. 95.
2. J. H. van Fleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Clarendon Press, Oxford (1932), pp. 113, 279.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Физматлит, Москва (1951).
4. А. В. Шубников, *Симметрия и антисимметрия конечных групп*, Изд-во АН СССР, Москва (1951).
5. Д. Н. Астров, ЖЭТФ **38**, 984 (1960).
6. V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 607 (1961).
7. E. Asher, H. Rieder, H. Schmidt, and H. Stossed, *J. Appl. Phys.* **37**, 1404 (1965).
8. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., *Nature* **426**, 55 (2003).
9. S. H. Hou and N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **138**, A1218 (1965).

10. V. I. Nizhankovskii and L. B. Lugansky, *Meas. Sci. Technol.* **18**, 1533 (2007).
11. V. I. Nizhankovskii, *Europ. Phys. J. B* **71**, 55 (2009).
12. V. I. Nizhankovskii and S. G. Zybtev, *Phys. Rev. B* **50**, 1111 (1994).
13. J. W. Stout and W. B. Hadley, *J. Chem. Phys.* **40**, 55 (1964).
14. R. A. Fisher, E. W. Hornung, G. E. Brodale, and W. F. Giaque, *J. Chem. Phys.* **46**, 4945 (1967).
15. R. A. Fisher, G. E. Brodale, E. W. Hornung, and W. F. Giaque, *J. Chem. Phys.* **49**, 4096 (1968).
16. F. P. Spitzer, *Electrical Comm.* **28**, 300 (1951).
17. R. E. Newnham, *Properties of Materials. Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford (2005); Дж. Най, *Физические свойства кристаллов*, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).
18. V. Stojanoff and F. P. Missell, *J. Chem. Phys.* **77**, 939 (1982).