

537.226.33+538.11

СЕГНЕТОМАГНЕТИКИ

Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	415
2. Природа магнитоэлектрических (МЭ) взаимодействий	420
а) Обменная, магнитоизотропная МЭ энергия (421). б) Анизотропная МЭ энергия (422).	
3. Термодинамическая теория	423
а) Термодинамические соотношения (424). б) Фазовые переходы в отсутствие внешних полей (425). в) Сегнетоферромагнетик во внешних полях (426). г) Фазовые переходы в сегнетоантиферромагнетике в магнитном поле (428).	
4. Теория высокочастотных свойств сегнетомагнетиков	429
а) Спектр элементарных возбуждений (429). б) Поведение в переменных внешних полях (432). в) Возбуждение сегнетомагнитных колебаний (433).	
5. Экспериментальные исследования МЭ взаимодействий в сегнетомагнетиках	434
а) МЭ измерения в монокристаллах (434). б) МЭ измерения в поликристаллах и в твердых растворах (439).	
6. Ожидаемые эффекты и возможные применения	440
7. Заключение	443
Цитированная литература	444

1. ВВЕДЕНИЕ

В современной физике твердого тела интенсивно исследуются взаимодействия различных подсистем кристалла друг с другом. Изучение электрон-фоонных, магнон-фоонных, магнон-электронных и других взаимодействий и их влияния на статические и динамические явления в кристалле привело к открытию ряда новых эффектов. Несомненный научный интерес представляет сравнительно недавно открытый новый класс веществ, называемых сегнетомагнетиками. Сегнетомагнетики — это соединения, в которых одновременно существуют магнитное и сегнетоэлектрическое (или антисегнетоэлектрическое *) упорядочения. Взаимодействие этих упорядоченных подсистем, называемое ниже магнитоэлектрическим, вносит ряд особенностей в картину сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов, в спектр элементарных возбуждений, в реакцию системы на электрическое и магнитное поля. Кроме того, магнитоэлектрическое взаимодействие индуцирует ряд новых интересных эффектов.

Открытие сегнетомагнитных соединений предшествовал период интенсивного и успешного развития физики магнитных явлений и сегнетоэлектричества в отдельности. Поиск новых сегнетоэлектрических соединений привел в 1958 г. группу ленинградских физиков к открытию сегнетоэлектриков со структурой перовскита и значительным содержанием ионов

*) Антисегнетоэлектрическими переходами принято называть структурные фазовые переходы, которые сопровождаются заметными диэлектрическими аномалиями, но не приводят к появлению спонтанной поляризации.

железа^{1, 2}. Последнее обстоятельство дало основание надеяться, что соединения со структурой перовскита могут быть одновременно сегнетоэлектриками и ферро(антиферро)магнетиками³.

Возможность сосуществования спонтанных магнитных моментов и поляризации не находится в противоречии с общими критериями возникновения ферромагнетизма и сегнетоэлектричества в отдельности. Магнитное упорядочение определяется обменным взаимодействием электронных спинов, а сегнетоэлектрическое — перераспределением зарядовой плотности в решетке. В соединениях типа перовскита ABO_3 (рис. 1) углы в цепочках катион В — кислород — катион В близки к 180° , поэтому при нахождении ионов переходных элементов в октаэдрических позициях В возможно их упорядочение за счет косвенного обменного взаимодействия через ионы кислорода.

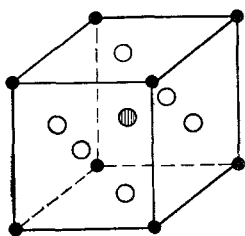


Рис. 1. Идеальная элементарная ячейка перовскита ABO_3 . Ион В находится в центре куба, ионы кислорода — в центрах граней.

В рамках модельных теорий, развиваемых в те годы, сегнетоэлектрическое (СЭ) упорядочение в решетке перовскита возникает в основном за счет смещений ионов А и В. При этом упорядочению благоприятствует наличие в подрешетке А ионов со стереохимической активной неподеленной парой 6s-электронов (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Tl^{+}), а в подрешетке В — ионов переходных элементов (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+}), имеющих оболочку благородного газа после удаления s- и d-электронов⁴. Однако эти ионы не обладают магнитным моментом. Для удовлетворения условий, необходимых для возникновения сегнетоэлектричества и магнетизма, в октаэдрические позиции были введены ионы, одни из которых были сегнетоактивными, а другие — магнитными. Таким образом в 1961 г. был получен первый сегнетомagnetик $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$, сочетающий СЭ свойства с антиферромагнитными, и первые сегнетомангнитные твердые растворы $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ ⁵ (в скобках указаны ионы в октаэдрических положениях). Первоначально измерения сегнетомангнитных свойств были проведены на поликристаллических образцах, а затем на монокристаллах $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ и $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ⁶. Одним из первых сегнетомангнетиков является также $BiFeO_3$, в котором обнаружены СЭ^{7, 8} и антиферромагнитное упорядочения^{9, 10}. В настоящее время известно около 50 сегнетомангнитных соединений и несколько десятков твердых растворов, сочетающих сегнето- и антисегнетоэлектрические свойства с ферро-, ферри- и антиферромагнитными. Значительное число сегнетомангнетиков, в особенности твердых растворов, синтезировано московскими физиками¹¹. В СССР не только получены первые сегнетомангнитные кристаллы, но и отмечается самое большое число публикаций, посвященных этим соединениям. Заметный вклад в синтез и изучение сегнетомангнетиков внесли также швейцарские, французские и японские ученые.

Практически все сегнетомангнетики — синтезированные соединения, известны лишь два природных кристалла: конголит $Fe_3B_7O_{13}Cl$ и чамберсит $Mn_3B_7O_{13}Cl$ ^{12, 13}. По структурным признакам сегнетомангнетики можно разделить на несколько основных типов.

1. Соединения со структурой типа перовскита $A(B_I, B_{II} \dots)O_3$ (см. рис. 1) с магнитными ионами, занимающими полностью (например, $BiFeO_3$) или частично октаэдрические позиции В. К ним относятся первые сегнетомангнитные соединения $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$, $BiFeO_3$, ренийсодержащие перовскиты $Pb(B_{1/2}Re_{1/2})O_3$

Таблица I

Сегнетомагнетики

Соединение	Тип электрического упорядочения	Тип магнитного упорядочения	Θ_D , К	Θ_M , К	Магнитоэлектрические измерения
1. $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	СЭ	АФМ	178	363	Изменение внутреннего магнитного поля при СЭ переходе
2. $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	СЭ	АФМ	387	143	$M_s(\tilde{E})$
3. $BiFeO_3$	АСЭ? СЭ	АФМ	1123 ?	≈ 650	$\varepsilon(\Theta_M)$, индуцирование P при спин-флоне
4. $Eu_{1/2}Ba_{1/2}TiO_3$	СЭ	ФМ	165 ¹⁵⁶	4,2 ¹⁵⁶	
5. $Pb(Mn_{2/3}W_{1/3})O_3$	АСЭ?	АФМ	473 ¹⁴⁴	203 ¹⁴⁴	$\varepsilon(\Theta_M)$
6. $Pb(Mn_{1/2}Re_{1/2})O_3$	АСЭ?	ФИМ	393	103	
7. $Pb(Mn_{1/2}W_{1/2})O_3$	АСЭ?	АФМ	423	100	
8. $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	СЭ	АФМ	233	180 ¹⁵⁷	
9. $Pb(Fe_{1/2}Re_{1/2})O_3$	АСЭ?	ФИМ	433	> 293	
10. $Pb(Co_{1/2}Re_{1/2})O_3$	АСЭ?	АФМ	403	< 77	
11. $Pb(Ni_{1/2}Re_{1/2})O_3$	АСЭ?	ФИМ	343	< 77	
12. $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$	АСЭ СЭ	СФМ ФМ	305 68	9	
13. $BiMnO_3$	АСЭ	ФМ	773	103, 110	
14. $Cd(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	АСЭ?	АФМ	753	48	
15. $Bi_2Bi_4Fe_2Ti_3O_{18}$	СЭ	ФМ?	$\Theta_{\text{ЭI}}-1171$ $\Theta_{\text{ЭII}}-1025^{158}$	723? ¹⁵⁹	$X^{M\Theta}$ ¹⁵⁸
16. $Bi_3Ti_3F_5O_{27}$	СЭ	СФМ	1103, 1073	363, 403	Индукцирование электрического сигнала магнитным полем
17. $YMnO_3$	СЭ	АФМ	913, 933	≈ 80	
18. $YBMnO_3$	СЭ	АФМ СФМ	983, 993	87,3 3,8	
19. $HoMnO_3$	СЭ	АФМ СФМ	873	76 5	
20. $ErMnO_3$	СЭ	АФМ	833	79	
21. $TmMnO_3$	СЭ	АФМ	> 573	86	
22. $LuMnO_3$	СЭ	АФМ		91	
23. $ScMnO_3$	СЭ	АФМ		120	
24. $Cr_3B_7O_{13}Cl$	СЭ	АФМ	≈ 260	25	
25. $Cr_3B_7O_{13}Br$	СЭ	АФМ	4	50	
26. $Cr_3B_7O_{13}I$	СЭ	АФМ	4	95	
27. $Mn_3B_7O_{13}Cl$	СЭ	АФМ	680	$\approx 6^{21}$	
28. $Mn_3B_7O_{13}Br$	СЭ	АФМ	566	$\approx 6^{21}$	
29. $Mn_3B_7O_{13}I$	СЭ	СФМ	412	26 ¹¹⁵	$m(\tilde{E})$
30. $Fe_3B_7O_{13}Cl$	СЭ	СФМ	≈ 609	≈ 11	$m(\tilde{E})$
31. $Fe_3B_7O_{13}Br$	СЭ	СФМ	≈ 495	≈ 17	$m(\tilde{E})$
32. $Fe_3B_7O_{13}I$	СЭ	СФМ	≈ 349	≈ 30	$m(\tilde{E})$
33. $Co_3B_7O_{13}Cl$	СЭ	СФМ	623	11, 5, 15 22	$X^{M\Theta}$, $m(\tilde{E})$
34. $Co_3B_7O_{13}Br$	СЭ	СФМ	458	20	
35. $Co_3B_7O_{13}I$	СЭ	СФМ	≈ 197	38	$m(\tilde{E})$, $\varepsilon(\Theta_M)$
36. $Cu_3B_7O_{13}Cl$	СЭ	АФМ СФМ	365	20 8,4 ¹¹¹	$X^{M\Theta}$
37. $Cu_3B_7O_{13}Br$	СЭ	СФМ	226	24	$\varepsilon(\Theta_M)$
38. $Ni_3B_7O_{13}Cl$	СЭ	АФМ СФМ	610	25 9 ¹¹³	$X^{M\Theta}$
39. $Ni_3B_7O_{13}Br$	СЭ	СФМ	398	30, 40	$m(\tilde{E})$

Продолжение табл. I

Соединение	Тип электрического упорядочения	Тип магнитного упорядочения	Θ_0 , К	Θ_M , К	Магнитоэлектрические измерения
40. $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$	СЭ	СФМ	64	64	$\chi^{MЭ}$, ε (Н), ρ (Н), m (\tilde{E})
41. BaNiF_4	СЭ	АФМ	1593	70 ¹²²	Аномалия пироэлектрического сигнала при $T = \Theta_M^{160}$
42. BaMnF_4	ПЭ	СФМ		25	ε (Θ_M)
43. BaCoF_4	СЭ	АФМ	1153	69,6	
44. BaFeF_4	ПЭ	АФМ		54,2 ¹²²	
45. $\text{Li}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_2\text{F}$	СЭ	АФМ	853	883	Индукцирование электрического тока магнитным полем.
46. Cr_2BeO_4	СЭ	АФМ	28 ³²	28 ³²	
47. PbMn_2O_4	СЭ?	СФМ	250 ¹²⁹	63 ¹²⁹	m (\tilde{E})
48. $\text{Co}_{1,75}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$	СЭ	ФИМ	170 ¹³⁶	170 ¹³⁶	$\chi^{MЭ}$
49. $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	АСЭ	СФМ	≈ 235	17	
50. $\beta\text{-Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$	СЭ	АФМ		2 ¹⁶¹	
51. $\beta\text{-NaFeO}_2$	СЭ	СФМ	723 ¹⁶²	723 ¹⁶²	
52. FeS	СЭ	АФМ	411?	≈ 593	

Примечание: Данные, отмеченные вопросом, нуждаются в уточнении. Обозначения: СЭ — сегнетоэлектрик, АСЭ — антисегнетоэлектрик, ПЭ — пироэлектрик, ФМ — ферромагнетик, АФМ — антиферромагнетик, СФМ — антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом, ФИМ — ферримагнетик; $\chi^{MЭ}$ — статическая МЭ восприимчивость, M_c — спонтанная намагниченность, \tilde{E} — амплитуда переменного электрического поля, ε — диэлектрическая проницаемость.

($B = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) ^{14, 15} и другие (№ 1—16 в табл. I). Синтезированы также соединения $\text{Bi}_{m+1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ($B = \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$) со слоистой перовскитоподобной структурой ¹⁶, представляющие собой чередующиеся висмут-кислородные и перовскитоподобные пакеты с различным числом октаэдров в пакетах (рис. 2). В октаэдрических положениях находятся ионы Fe^{3+} и Ti^{4+} . Обменное взаимодействие между Fe^{3+} внутри пакета осуществляется по цепочке атомов $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$, образующих угол $\approx 180^\circ$. Ионы Fe^{3+} соседних пакетов разделены слоем из диамагнитных ионов Bi^{3+} и O^{2-} .

2. Гексагональные редкоземельные манганиты с общей формулой RMnO_3 , где $R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}$, открытые Берто с сотрудниками ¹⁷, являются сегнетоэлектриками с антиферромагнитными или слабоферромагнитными свойствами ¹⁸⁻²⁰. Их кристаллическая структура представлена на рис. 3. Треугольные бипирамиды, соединяясь вершинами, образуют слой, перпендикулярный к оси 6-го порядка. Атомы Mn находятся внутри бипирамид, а редкоземельные атомы — между слоями бипирамид. Гексагональная структура в этих соединениях возникает вследствие малости ионных радиусов редкоземельных ионов и наличия ковалентных связей $\text{Mn}-\text{O}$.

3. Борациты — соединения с общей формулой $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, где M — двухвалентный ион металла, $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$, а $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ являются сегнетоантиферромагнетиками (некоторые со слабым ферромагнетизмом). Первые сегнетомагнитные борациты были синтезированы и в дальнейшем много изучались швейцарскими физиками. В высоко-

температурной фазе все борациты имеют кубическую симметрию $\bar{4}3m$. При понижении температуры возникают фазовые переходы в последовательности $\bar{4}3m \rightarrow mm2 \rightarrow m \rightarrow 3m$, причем в некоторых соединениях $3m$ и (или) m фазы не возникают. Переход в орторомбическую фазу $mm2$ у всех борацитов сопровождается возникновением СЭ свойств. В некоторых случаях это несобственный СЭ переход²¹. Магнитное упорядочение

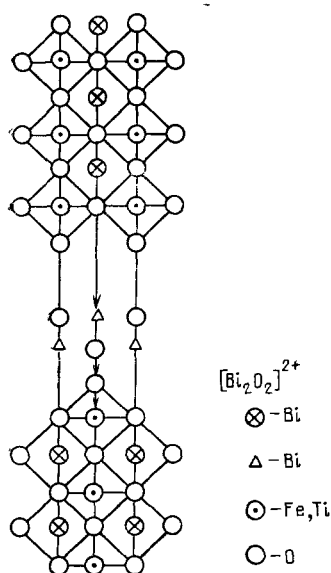


Рис. 2. Структура перовскитоподобного слоистого сегнетомагнетика с общей формулой $\text{Bi}_{m+1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ¹⁶.

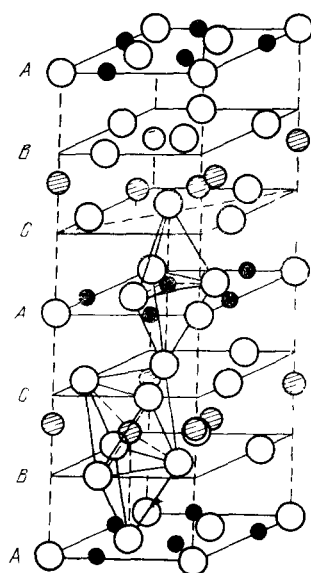


Рис. 3. Структура гексагонального магнетита LuMnO_3 .

в борацитах возникает при температурах, значительно меньших комнатной. В Ni—I бораците температуры СЭ и магнитного переходов, по-видимому, совпадают^{22–24}, и имеет место несобственный СЭ переход²⁵.

4. Соединения BaMF_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) имеют ромбическую кристаллическую структуру в высокотемпературной фазе. Решетка изоморфных BaMnF_4 и BaCoF_4 состоит из искаженных октаэдров MF_4 , которые соединяются вершинами и образуют слои, разделенные немагнитными ионами Ba. Конфигурация M—F—M в слое близка к линейной²⁶. Соединения BaMF_4 являются пиро- или сегнетоэлектриками, температуры СЭ переходов, полученные экстраполированием, лежат выше соответствующих температур плавления²⁷. При достаточно низких температурах возникают антиферромагнитное или слабоферромагнитное упорядочения^{28, 29}, возможны также антисегнетоэлектрические и сегнетоэластические^{26, 30} свойства.

Кроме вышеперечисленных, существуют сегнетомагнитные соединения других структурных типов; например, оксидный сегнетоантиферромагнетик $\text{Li}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_2\text{F}$ имеет структуру типа псевдоильменита³¹. В соединении триклинной симметрии Sr_2BeO_4 ниже 28 К возникает антиферромагнитное упорядочение спирального типа, и по-видимому, одновременно — СЭ свойства со значением спонтанной поляризации на 4–6 порядков меньше, чем в обычных сегнетоэлектриках³².

В табл. I приведены известные в настоящее время сегнетомагнитные соединения с указанием типов электрического *) и магнитного упорядочений и соответствующих температур электрического (θ_e) и магнитного (θ_m) переходов. Подробную библиографию, относящуюся к кристаллической структуре, истории открытия сегнетомагнитных свойств и другим физическим характеристикам приведенных соединений можно найти в предыдущих обзорах ^{11, 33-41}. В табл. I даны литературные ссылки лишь в случаях, содержащих новые данные. Классификация, приведенная в таблице, характеризует электрические и магнитные свойства веществ. Однако следует иметь в виду, что переход в СЭ состояние является лишь частным случаем переходов, происходящих с понижением симметрии кристаллической решетки. Последние могут, например, сопровождаться переходом в сегнетоэластическое состояние: возникновением спонтанной деформации, переключаемой под действием механических напряжений. В работе Аизу ⁴² проведена классификация СЭ, ферромагнитных и сегнетоэластических свойств по группам кристаллографической симметрии, указаны группы, допускающие сосуществование разных типов упорядочений, в частности СЭ, магнитного и сегнетоэластического одновременно (последнее возможно, например, в борацитах и в молибдате тербия $\beta\text{-Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$).

В данном обзоре мы ограничиваемся освещением только магнитных и электрических свойств спонтанно поляризованных диэлектрических кристаллов, уделяя основное внимание магнитоэлектрическому взаимодействию. К настоящему времени накоплен значительный, слабо связанный между собой теоретический и экспериментальный материал, систематизация которого может способствовать выяснению и объединению экспериментальных и теоретических задач при исследованиях в этой новой области физики твердого тела.

2. ПРИРОДА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Ландау и Лифшиц указали на возможность существования в магнитоупорядоченных кристаллах равновесной электрической поляризации, пропорциональной напряженности магнитного поля, и равновесной намагниченности, пропорциональной напряженности электрического поля (линейный магнитоэлектрический эффект) ⁴³. С точки зрения магнитной симметрии линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект был рассмотрен Дзялошинским ⁴⁴. Магнитоупорядоченные кристаллы с линейным МЭ эффектом принято называть магнитоэлектриками. Изучению линейных (а в последние годы — и нелинейных) МЭ эффектов в магнитоэлектриках посвящено значительное число работ. Нелинейные МЭ эффекты возможны в любых телах, не обязательно магнитоупорядоченных. Сегнетомагнетик отличается от остальных веществ тем, что, помимо МЭ эффектов, индуцируемых внешними полями, в нем существуют спонтанные МЭ эффекты. Они обусловлены существованием в кристалле спонтанных СЭ и магнитных моментов, наличие которых приводит к некоторым отличиям МЭ взаимодействий в сегнетомагнетиках по сравнению с магнитоэлектриками. Прежде всего это отличие связано с величиной энергии МЭ взаимодействий (МЭ энергии).

В магнитоупорядоченных кристаллах МЭ энергия индуцируется внешними полями, слабо возмущающими спиновую систему. Если же в магнитном кристалле возникает спонтанная поляризация, то спиновая

*) В дальнейшем выражения «электрическое упорядочение», «электрический переход» и т. п. употребляются вместо более громоздких «сегнетоэлектрическое или антисегнетоэлектрическое упорядочение», «сегнетоэлектрический или антисегнетоэлектрический переход» и т. п.

подсистема испытывает сильное воздействие со стороны возникающего внутреннего электрического поля порядка 10^8 В/см. Оценки показывают, что соответствующая таким значениям поля МЭ энергия может быть порядка обменной энергии. Существуют также экспериментальные свидетельства того, что МЭ энергия в сегнетомагнетике может быть сравнимой с величинами собственных спиновой и СЭ энергией^{22, 45} (см. гл. 5).

Для характеристики МЭ взаимодействий их удобно разделить на две части: магнитоизотропную обменную и анизотропную.

а) Обменная, магнитоизотропная МЭ энергия

Эта энергия описывает изменение изотропного обменного взаимодействия при возникновении электрической поляризации и влияние спинового обменного поля на величину поляризации кристалла.

Элементарная ячейка сегнетомагнетика, как правило, сложная, магнитные катионы разделены немагнитными ионами, и обменное взаимодействие носит косвенный характер. При СЭ упорядочении происходит смещение ионов решетки, и при этом, вообще говоря, меняются равновесные расстояния между магнитными ионами, т. е. обменный интеграл. Кроме того, изменение электрического поля в кристалле при СЭ переходе вследствие эффекта Штарка возмущает волновые функции как самих магнитных электронов, так и электронов промежуточных атомов, участвующих в косвенном обмене. В результате меняется перекрытие электронных волновых функций, значение интеграла переноса магнитных электронов и величина косвенного обменного взаимодействия. Имеющиеся теоретические исследования механизмов МЭ взаимодействий в сегнетомагнетиках носят качественный характер. При оценках удобно полагать, что, во-первых, магнитные ионы, как и все атомы решетки, участвуют в СЭ упорядочении, а во-вторых, смещаются в результате электрострикции. В первом случае изменение обменной энергии является результатом непосредственного взаимодействия спиновой подсистемы с сегнетоэлектрической. Во втором случае взаимодействие СЭ и спиновой подсистем происходит опосредованно, через упругую подсистему. Последний механизм будет рассмотрен в конце настоящего раздела.

Указанным механизмам обменного МЭ взаимодействия сегнетомагнетика соответствует плотность свободной энергии Гельмгольца, которую мы представим в виде ряда по степеням проекций электрического \mathbf{P} (\mathbf{r}) и магнитного \mathbf{M}_s (\mathbf{r}) моментов (s — номер магнитной подрешетки):

$$F_{\text{МЭ}}^{\text{обм}} = - \left(\Gamma_{ss'}^j P^j + \frac{1}{2} \gamma_{ss'}^{jj'} P^j P^{j'} \right) \mathbf{M}_s \mathbf{M}_{s'} + \dots \quad (2.1)$$

Первое слагаемое в (2.1), линейное по поляризации, возможно только в сегнетомагнетиках с нецентросимметричной парафазой (парафазой мы будем называть фазу, где $\mathbf{P} = 0$, $\mathbf{M}_s = 0$).

Численная оценка феноменологических постоянных γ , Γ обменного МЭ взаимодействия из соображений размерности дает неоднозначные результаты вследствие значительной вариации структурных, магнитных и СЭ характеристик сегнетомагнетиков: величин постоянных решетки, обменного интеграла, электрической поляризации. Результаты расчетов⁴⁶ вклада косвенного обменного взаимодействия в величину поляризации сегнетоантиферромагнетика без центра инверсии дают следующий порядок постоянной $\Gamma_{ss'}^{jj'} = \Gamma$:

$$\Gamma \sim \frac{ac d_0 N}{\mu^2 X_{\text{Э}}} \left(\frac{\varepsilon_{\text{обм}}}{\varepsilon_{\text{кул}}} \right)^2,$$

где a_c — постоянная решетки, d_0 — атомный дипольный момент, N — плотность магнитных ионов, χ_Θ — диэлектрическая восприимчивость, μ — магнетон Бора, $\epsilon_{обм}$ — энергия косвенного обмена, $\epsilon_{кул}$ — кулоновская энергия.

Гамильтониан обменного МЭ взаимодействия, обусловленного изменением расстояний между магнитными ионами при СЭ переходе, можно представить в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{МЭ}^{обм} = \sum_{i, k} \left[V_{ik}^j (u_i^j - u_k^j) + \frac{1}{2} V_{ik}^{jj'} (u_i^j - u_k^j) (u_i^{j'} - u_k^{j'}) \right] \hat{S}_i \hat{S}_k; \quad (2.2)$$

здесь u_i^j — j -я проекция смещения i -го иона от положения равновесия в парафазе; $V_{ik}^j, V_{ik}^{jj'}$ — значения первой и второй производных от обменного интеграла по расстоянию между ионами (в положении равновесия). Наш расчет с гамильтонианом (2.2) в приближении молекулярного поля и ближайших соседей для сегнетомагнетика с СЭ подсистемой типа смещения и поляризацией вдоль оси j приводит к следующей связи обменного параметра $\gamma^{jj} = \gamma^j$ с микроскопическими постоянными:

$$\gamma^j = - \frac{6V_0^j V_\Theta^j \Theta_\Theta b a_c^2}{z^2 \mu^2 a^4}, \quad (2.3)$$

где $V^j = \sum_k V_{ik}^{jj}$ (суммирование по ближайшим соседям), z — заряд иона, Θ_Θ — температура Кюри, b — константа ангармонизма, V_0 и a — постоянные, соответственно, сил притяжения и отталкивания ионов в решетке (мы следуем обозначениям⁴⁷⁾. Полагая $z = 3 \cdot 10^{-10}$ ед. CGSE, $a_c = 5 \cdot 10^{-8}$ см, $V_0 \approx a \sim \epsilon_{ат} \cdot a_c^2$ ($\epsilon_{ат}$ — атомная энергия), $b \sim \epsilon_{ат} \cdot a_c^{-4}$, $\Theta_\Theta \cdot \epsilon_{ат}^{-1} \sim 10^{-2}$, $V^j \sim a_c^{-2} \cdot I$ (I — обменный интеграл между ближайшими соседями), $I \sim 10^{-14}$ эрг, получаем значение $\gamma^j \sim 10^{-7}$ дн⁻¹см².

Обратный эффект — изменение поляризации при возникновении магнитного упорядочения — может быть рассмотрен как результат того, что обменное поле производит зеемановское расщепление уровней, которое в свою очередь, вследствие электрон-фононного взаимодействия, сопровождается смещениями ионов. Оценки параметра обменного МЭ взаимодействия, обусловленного таким механизмом⁴⁸, дают значение $\gamma \sim 10^{-7}$ дн⁻¹см².

б) Анизотропная МЭ энергия

Эта энергия описывает изменение энергии магнитной анизотропии при возникновении электрической поляризации и воздействие анизотропного магнитного поля спинов на величину поляризации.

Свободная энергия анизотропных МЭ взаимодействий может быть представлена в виде ряда, каждое слагаемое которого инвариантно относительно группы симметрии парафазы кристалла:

$$F_{МЭ}^{аниз} = - \left(\Lambda_{ss'}^{ju'} P^j + \frac{1}{2} \lambda_{ss'}^{jj'u'} P^j P^{j'} \right) M_s^j M_{s'}^{j'} + \dots \quad (2.4)$$

Наибольшая величина анизотропной МЭ энергии ожидается в сегнетомагнетиках с $\Lambda \neq 0$. В частности, для сегнетоферромагнетиков это означает необходимость отсутствия центра симметрии в парафазе.

Слагаемые с $s = s'$ в (2.4) описывают изменение энергии одноионной магнитной анизотропии под воздействием СЭ подсистемы. Один из механизмов этого изменения следующий: при СЭ упорядочении меняющееся внутреннее электрическое поле производит штарковское расщепление электронных уровней магнитных ионов, изменяя спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия и, следовательно, энергию одноионной магнит-

ной анизотропии ⁴⁹. МЭ энергия, соответствующая второму слагаемому в (2.4), возникает в 4-м приближении теории возмущений: втором по спин-орбитальному взаимодействию и втором по штарк-эффекту ^{49, 50}:

$$\varepsilon_{\text{МЭ}} \sim \frac{(zEx)^2 \xi^2 S^2 L^2}{\Delta_1 \Delta_2^2};$$

здесь (zEx) — СЭ энергия, ξ — константа спин-орбитального взаимодействия, S — спин, L — орбитальный момент, Δ_1 — обменная энергия, Δ_2 — энергия кулоновской связи. Для значений $zEx \sim 10^{-13}$ эрг, $\xi \sim 10^{-14}$ эрг, $\Delta_1 \sim 10^{-14}$ эрг, $\Delta_2 \sim 10^{-11}$ эрг получаем $\varepsilon_{\text{МЭ}} \sim 10^{-18}$ эрг или 10^4 – 10^5 эрг·см⁻³ (при $a_c^3 \sim 10^{-22}$ – 10^{-23} см³). Если положить $P^2 \sim 10^9$ ед. CGSE, $M^2 \sim 10^5$ Гс², то значение постоянной анизотропного МЭ взаимодействия λ_{ss} будет порядка 10^{-9} – 10^{-10} дн⁻¹см².

Если в кристалле несколько магнитных подрешеток, то, как известно, существует анизотропная энергия их взаимодействия, которая является комбинацией спин-орбитальной энергии с энергиями косвенного обмена и кристаллического поля. Изменение этой энергии в присутствии СЭ подсистемы описывается в выражении (2.4) слагаемыми с $s \neq s'$.

Кроме упомянутых выше механизмов, источником изотропной и анизотропной МЭ энергий может служить электромагнитоупругое взаимодействие ⁴⁹. Присутствие в кристалле упругой подсистемы приводит к тому, что СЭ упорядочение сопровождается электрострикцией, меняющей размеры кристалла, что в свою очередь, благодаря магнитострикционному взаимодействию изменяет магнитное состояние и наоборот. Состояние упругой подсистемы характеризуется тензором деформации u_{ik} , и зависящая от u_{ik} свободная энергия равна

$$F = F_1(u_{ik}) + F_2(P, u_{ik}) + F_3(M, u_{ik}) + F_4(u_{ik}, \sigma_{lm}) + \dots,$$

где F_1 , F_2 и F_3 — соответственно свободные упругая, электроупругая и магнитоупругая энергии. F_4 — энергия внешних напряжений σ_{lm} . Минимизация свободной энергии по u_{ik} и последующая подстановка их равновесных значений в F дает выражение для МЭ энергии, квадратичное по моментам и состоящее из изотропной обменной части типа (2.1) и анизотропных слагаемых вида (2.4). По порядку величины $F_{\text{МЭ}} \sim c_{\text{МЭ}} u_{\text{Э}}$, где c — упругая постоянная, $u_{\text{Э}}$ — электрострикция, $u_{\text{М}}$ — магнитострикция. Если принять $c \sim 10^{12}$ эрг·см⁻³, $u_{\text{Э}} \sim 10^{-3}$ – 10^{-2} , $u_{\text{М}} \sim 10^{-5}$ – 10^{-4} , то получим $F_{\text{МЭ}} \sim 10^4$ – 10^6 эрг·см⁻³. В соединениях с редкоземельными ионами, где магнитострикция может достигать значений $u_{\text{М}} \sim 10^{-3}$, величина $F_{\text{МЭ}}$ может быть порядка 10^7 эрг·см⁻³, т. е. в веществах с большими электрострикцией и магнитострикцией электромагнитоупругая энергия может играть существенную роль.

Особенное МЭ взаимодействие имеет электростатическую природу, а анизотропная МЭ энергия возникает только при учете спин-орбитальной связи. Поэтому в кристаллах, где обменная энергия превалирует над энергией магнитной анизотропии, можно ожидать, что и $F_{\text{МЭ}}^{\text{обм}} \gg F_{\text{МЭ}}^{\text{аниз}}$ (это соотношение выполняется, например, в Cr₂O₃ ⁵¹).

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Равновесные свойства кристалла в сегнетомагнитной фазе можно описывать в рамках теории Ландау, используя разложение свободной энергии по степеням электрического и магнитного моментов, инвариантное относительно группы симметрии парафазы. Такое разложение, строго говоря, применимо при близких значениях температур СЭ ($\Theta_{\text{Э}}$) и магнитного ($\Theta_{\text{М}}$) переходов. В общем случае значения $\Theta_{\text{Э}}$ и $\Theta_{\text{М}}$ различны, и сег-

нетомагнитная фаза может быть отделена от парафазы значительным температурным интервалом. Однако если в этом температурном интервале нет структурных переходов, то для описания термодинамических свойств сегнетомагнетика можно по-прежнему использовать разложение свободной энергии по степеням моментов.

Наличие тех или иных инвариантов в свободной энергии определяется группой симметрии парафазы. Если симметрия какой-либо подгруппы этой группы допускает одновременное существование $P \neq 0$ и $M_s \neq 0$, то возможен переход в сегнетомагнитное состояние. В литературе можно найти перечисление классов, при переходе между которыми можно ожидать совместной реализации СЭ и ферромагнитного упорядочений⁵², указание классов⁵³⁻⁵⁶ и пространственных групп⁵⁷⁻⁵⁹, допускающих сегнетомагнитные структуры с сочетанием различных магнитных и СЭ свойств, анализ направлений P и M в доменах и типов доменных стенок⁶⁰. Исследованы случаи, когда симметрия кристалла допускает линейные по поляризации обменные МЭ инварианты⁶¹.

а) Термодинамические соотношения

Теоретико-групповой подход позволяет найти вид свободной энергии и равновесные ориентации моментов, однако оставляет открытым вопрос о фазовых переходах между различными равновесными состояниями, температурной зависимости термодинамических характеристик кристалла и его поведении во внешних полях. В сегнетомагнетиках наряду с магнитной и диэлектрической восприимчивостями используется понятие магнитоэлектрической восприимчивости, характеризующей изменения намагниченности под действием электрического поля и поляризации под действием магнитного поля. Отклик системы на воздействие внешних электрического E и магнитного H полей описывается обобщенным тензором восприимчивости

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} \hat{X}^{\Theta} & \hat{X}^{\Theta M} \\ \hat{X}^{M\Theta} & \hat{X}^M \end{pmatrix},$$

где $(X^{\Theta})_{ik} = X_{ik}^{\Theta}$, X_{ik}^M и $X_{ik}^{\Theta M} = X_{ki}^{M\Theta}$ — соответственно тензоры диэлектрической, магнитной и магнитоэлектрической восприимчивостей второго ранга

$$X_{ik}^{\Theta} = \frac{\partial P_i}{\partial E_k}, \quad X_{ik}^{\Theta M} = \frac{\partial P_i}{\partial H_k}, \quad (3.1)$$

$$X_{ik}^{M\Theta} = \frac{\partial M_i}{\partial E_k}, \quad X_{ik}^M = \frac{\partial M_i}{\partial H_k} \quad (i, k = 1, 2, 3).$$

Компоненты обобщенного тензора восприимчивости могут быть выражены через производные от термодинамического потенциала $\Phi = \Phi(P, M_s)$ по компонентам СЭ и магнитных моментов. Для сегнетоферромагнетика имеют место соотношения⁶²

$$\begin{aligned} \hat{X}^M &= [\hat{A} - \hat{C}\hat{B}^{-1}\hat{C}]^{-1}, \quad \hat{X}^{\Theta} = [\hat{B} - \hat{C}\hat{A}^{-1}\hat{C}]^{-1}, \\ \hat{X}^{\Theta M} &= \hat{X}^{M\Theta} = [\hat{C} - \hat{A}\hat{C}^{-1}\hat{B}]^{-1}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

где

$$A_{ik} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial M_i \partial M_k}, \quad B_{ik} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_i \partial P_k}, \quad C_{ik} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial M_i \partial P_k}.$$

В простейшем случае, когда направления внешних полей, СЭ и магнитного моментов совпадают, легко убедиться в том, что из условий минимально-

сти $\Phi(P, M)$ и выражений (3.2) следует положительность электрической и магнитной восприимчивостей, а также неравенство

$$(X^M)^2 < X^E X^M. \quad (3.3)$$

Условие (3.3) определяет верхнюю границу абсолютной величины МЭ восприимчивости (знак X^M может быть любым). Из него следует, что наибольшую величину X^M следует ожидать в кристаллах с высокими значениями X^E и X^M , т. е. в сегнетоферромагнетиках⁶³.

б) Фазовые переходы в отсутствие внешних полей

Сегнетомагнетик обладает, вообще говоря, двумя температурами перехода: сегнетоэлектрической Θ_E и магнитной Θ_M . Совпадение этих температур возможно, если СЭ переход является несобственным и индуцируется магнитным переходом. В этом случае энергия МЭ взаимодействия содержит слагаемые, четные по магнитным моментам и нечетные по компонентам вектора поляризации, что может означать возможность возникновения $P \sim M^2$ при температуре ниже Θ_M (несобственный СЭ переход⁶⁴). Такой переход имеет место в никель-иодистом бораците. В частности, несобственный СЭ переход может возникать при магнитном упорядочении спирального типа, если МЭ энергия содержит слагаемые вида $P_i M_s^l \frac{\partial M_s^{l'}}{\partial x_h}$.

Подобный переход, вероятно, имеет место в сегнетоантиферромагнетике Cr_2BeO_4 со спиральной магнитной структурой и центросимметричной парафазой D_{2h}^{16} ^{32 *}).

Совпадение температур СЭ и магнитных переходов также возможно при отсутствии линейных по P инвариантов в МЭ энергии при достаточно большой величине МЭ взаимодействия. При этом фазовый переход является переходом первого рода⁶⁵.

При исследовании температурных фазовых переходов второго рода в сегнетомагнетике^{49, 62, 66} были получены следующие результаты: 1) выполнимость «закона двойки» при $T = \Theta_E < \Theta_M$, как и для обычного СЭ перехода; 2) возникновение излома в температурной зависимости магнитной (СЭ) восприимчивости при температуре СЭ (магнитного) перехода; 3) скачок магнитной (СЭ) восприимчивости при температуре СЭ (магнитного) перехода. Последний эффект аналогичен, например, скачкам теплоемкости и упругих модулей при фазовых переходах второго рода.

Излом в температурной зависимости восприимчивости является эффектом первого порядка по МЭ взаимодействию, а скачок — эффектом второго порядка. Вследствие излома в температурной зависимости $X^M(T)$ при $T = \Theta_E$ значения магнитной восприимчивости ниже Θ_E будут отличаться от значений, получаемых экстраполяцией в область $T < \Theta_E$ температурной зависимости $X^M(T)$ из параэлектрической фазы. Это отличие, обозначаемое ниже как ΔX^M , в случае достаточно удаленных друг от друга Θ_E и Θ_M (так, чтобы зависимостью магнитных параметров от температуры вблизи Θ_E можно было пренебречь) будет возрастать по абсолютной величине с положением температуры пропорционально квадрату спонтанной поляризации:

$$\Delta X^M \sim P^2(T) \quad (T \leq \Theta_E).$$

Аналогично изменение диэлектрической проницаемости $\Delta \epsilon = 4\pi \Delta X^E$ при $T < \Theta_M < \Theta_E$ будет пропорционально квадрату параметра магнитного

*) Мы считаем ошибочным мнение³², что наблюдаемый несобственный СЭ переход происходит в результате потери кристаллом центра симметрии при магнитном переходе.

порядка:

$$\Delta \varepsilon \sim M^2(T) \quad (T \leq \Theta_M);$$

знак $\Delta X^M(\Delta \varepsilon)$ зависит от знака постоянной МЭ взаимодействия и может быть любым.

Как указано выше, возникновение $\Delta X^M(\Delta \varepsilon)$ ниже $\Theta_\partial(\Theta_M)$ является эффектом первого порядка по МЭ взаимодействию. Поэтому прежде всего следует ожидать экспериментального подтверждения этого эффекта, а не более слабого, второго порядка по взаимодействию, скачка восприимчивости. Действительно, в сегнетомагнетиках наблюдался именно излом, а не скачок диэлектрической проницаемости при температуре магнитного перехода (см. гл. 5). Изучение температурной зависимости $\Delta X^M(\Delta \varepsilon)$ при $T \leq \Theta_\partial(\Theta_M)$ может дать информацию о критическом индексе возникающего параметра порядка.

Анализ температурной зависимости МЭ восприимчивости вблизи температур фазовых переходов второго рода в рамках теории Ландау показывает, что если $\Theta_\partial < \Theta_M$, то вблизи Θ_∂ $X^{M\partial} \sim (\Theta_\partial - T)^{-1/2}$ ^{62, 66}. При $\Theta_M < \Theta_\partial$ ⁶⁷

$$X^{M\partial} \sim (\Theta_M - T)^{k-1},$$

где $k \geq 1/2$ есть показатель степени в температурной зависимости намагниченности $m = \sum_s M_s$ (s — номер магнитной подрешетки), $m \sim (\Theta_M - T)^k$.

Показатель $k = 1/2$ для ферромагнитного перехода или перехода в слабоферромагнитную фазу, намагниченность которой возникает за счет инвариантов второго порядка в термодинамическом потенциале. При этом вблизи второй температуры фазового перехода Θ_M МЭ восприимчивость аномально велика, $X^{M\partial} \sim (\Theta_M - T)^{-1/2}$. Если же слабый ферромагнитный момент обусловлен инвариантами четвертого порядка, то $k = 3/2$ и $X^{M\partial} \sim (\Theta_M - T)^{1/2}$.

Вышеизложенные результаты относятся к случаю фазовых переходов второго рода. Однако большинство известных СЭ переходов являются переходами первого рода либо первого рода, близкого ко второму. Для их описания, как известно, в термодинамическом потенциале необходимо учитывать слагаемые шестого порядка по параметру упорядочения. В частности, при рассмотрении температурных переходов, описываемых двумя параметрами порядка, учет ангармонизмов шестой степени существен для анализа особых точек на фазовой диаграмме ⁶⁸.

в) Сегнетоферромагнетик во внешних полях

Статическая МЭ восприимчивость (3.1) описывает отклик сегнетоферромагнетика на постоянные внешние электрическое и магнитное поля. Эти поля могут также производить сдвиг температуры фазового перехода. Изменение температуры магнитного перехода Θ_M под влиянием внешнего электрического поля E для сегнетоферромагнетика с $\Theta_M < \Theta_\partial$ равно ⁴⁹

$$\frac{\partial \Theta_M}{\partial E_i} = - \frac{\partial \alpha}{\partial P^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^{-1} \sum_{k=1}^3 2P_{0k} X_{ki}^{\partial} \quad (3.4)$$

где P_0 — спонтанная поляризация, $\alpha = \alpha(P^2, T)$ — коэффициент при слагаемом вида M^2 в термодинамическом потенциале. Из (3.4) следует, что величина сдвига Θ_M линейна по полю E и пропорциональна первой степени постоянной обменного МЭ взаимодействия.

В сегнетомагнетиках так же, как и в некоторых магнитных кристаллах, возможен пьезомагнитоэлектрический эффект^{49, 69}, состоящий в возникновении деформации u_{ik} при одновременном воздействии электрического и магнитного полей:

$$u_{ik}^{\text{ЭМ}} = \pi_{ikjl} \cdot E_j H_l. \quad (3.5)$$

Пьезомагнитоэлектрические коэффициенты π_{ikjl} связаны с тензорами пьезомодулей d_{ikh} и тензором коэффициента парaproцесса магнитострикции D_{ikh} соотношениями

$$\pi_{ikjl} = \frac{\partial d_{ikh}}{\partial H_l} = \frac{\partial D_{ikh}}{\partial E_j}, \quad (3.6)$$

которые могут быть проверены экспериментально измерением на одном монокристалле зависимости электроупругих деформаций (пьезомодулей) от магнитного поля \mathbf{H} и магнитострикции от \mathbf{E} .

МЭ взаимодействие может привести к изменению рода фазового перехода, а также может индуцировать дополнительные переходы в магнитной и СЭ подсистемах^{70, 71}.

Запишем термодинамический потенциал одноосного сегнетоферромагнетика с $\Theta_3 < \Theta_M$ вдали от температуры магнитного перехода в виде

$$\Phi = -\frac{1}{2} \beta M_z^2 - \mathbf{M}\mathbf{H} - \frac{1}{2} \kappa P^2 + \frac{1}{4} \delta P^4 - \frac{1}{2} \lambda P^2 M_z^2, \quad (3.7)$$

где $P = P_z$ (z — легкая СЭ и магнитная ось), β — постоянная магнитной анизотропии, κ — СЭ постоянная, λ — константа анизотропного МЭ взаимодействия. Поскольку вдали от температуры магнитного перехода M^2 можно считать постоянной величиной, то обменное МЭ взаимодействие с энергией $(-1/2)\gamma M^2 P^2$ приводит лишь к перенормировке СЭ постоянной, $\kappa = \kappa_0 + \gamma M^2$ (κ_0 — значение κ в парафазе).

Если постоянная λ анизотропного МЭ взаимодействия в выражении (3.7) положительна, то вблизи температуры СЭ перехода при приложении магнитного поля может происходить переход второго рода из СЭ в параэлектрическое состояние (рис. 4). При $\lambda < 0$ имеет место обратный эффект: индуцирование поляризации магнитным полем $H > H_c$ при температуре $T \gtrsim \Theta_3$ *). Эти эффекты означают сдвиг температуры Кюри Θ_3 в магнитном поле на величину

$$\Delta\Theta_3 = \Theta_3(H) - \Theta_3(0) = -\lambda H^2 C (2\pi\beta^2)^{-1}, \quad (3.8)$$

где C — постоянная Кюри — Вейсса.

СЭ переход в поле H_c в свою очередь индуцирует дополнительный переход второго рода в магнитной подсистеме (см. рис. 4). Величина поля перехода H_c меньше поля магнитной анизотропии H_β .

При приложении магнитного поля вдали от Θ_3 ($T < \Theta_3$) магнитный фазовый переход в поле H_β индуцирует переход второго рода из одного СЭ состояния в другое. Возможно также изменение рода перехода в поле H_β под влиянием МЭ взаимодействия. Если знаки постоянных λ и β в (3.7)

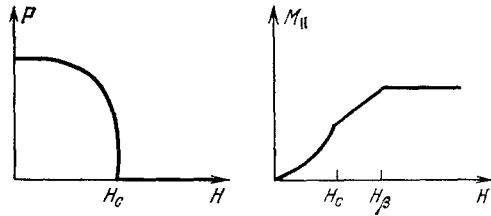


Рис. 4. Возможная зависимость электрической поляризации и намагниченности от величины магнитного поля⁷⁰.

$M_{||}$ — проекция намагниченности на направление магнитного поля, перпендикулярного спонтанному магнитному моменту.

*) Аналогичные эффекты имеют место и при повороте магнитного поля на 90° ⁷².

противоположны, то СЭ переход может сопровождаться переориентацией спонтанного магнитного момента от легкой оси к базисной плоскости или обратно (переход «легкая магнитная ось» \leftrightarrow «легкая магнитная плоскость») в результате перепормировки постоянной магнитной анизотропии за счет МЭ взаимодействия ($\beta \rightarrow \beta + \lambda P_0^2$).

г) Фазовые переходы
в сегнетоантиферромагнетике
в магнитном поле

Фазовая диаграмма сегнетоантиферромагнетика в магнитном поле заметно отличается от фазовых диаграмм невзаимодействующих СЭ и магнитной подсистем^{73,74}. Запишем термодинамический потенциал одноосного сегнетоантиферромагнетика с двумя магнитными подрешетками и неблизкими температурами магнитного и СЭ переходов ($\Theta_M > \Theta_S$) в виде

$$\Phi = \Delta (M_1 M_2) - H (M_1 + M_2) - \frac{1}{2} \beta (M_{1z}^2 + M_{2z}^2) - \beta_1 M_{1z} M_{2z} - \frac{1}{2} \kappa_0 P^2 + \frac{1}{4} \delta P^4 - \frac{1}{2} \gamma P^2 (M_1 M_2). \quad (3.9)$$

Последнее слагаемое в (3.9) описывает обменное взаимодействие СЭ и антиферромагнитной подсистем. Оно содержится в термодинамическом потенциале любого сегнетоантиферромагнетика, независимо от его симметрии.

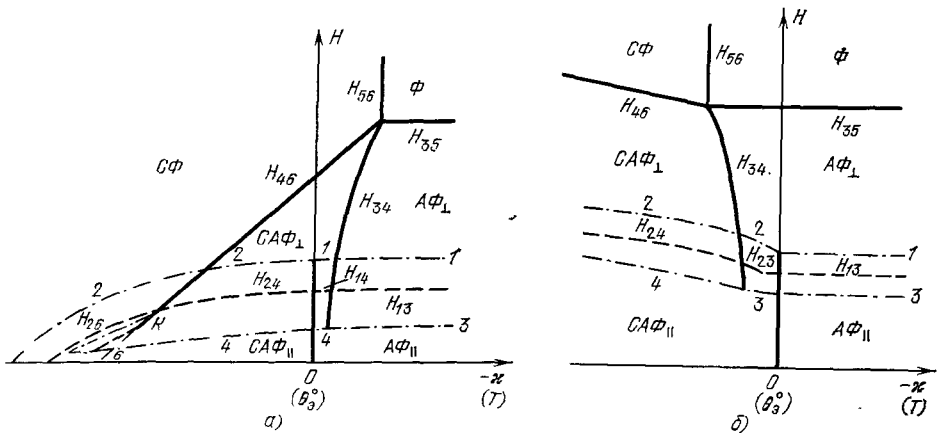


Рис. 5. Равновесные состояния одноосного сегнетоантиферромагнетика в случае $\gamma > 0$, $\delta > 0$, $\beta + \beta_1 > 0$, $3\gamma^2 M_0^2 \delta^{-1} < \beta - \beta_1$ (а) и в случае $\gamma < 0$, $\delta > 0$, $\beta + \beta_1 > 0$ (б)⁷⁵. Штрих-пунктирные линии и цифры указывают границы фазы с данным номером. H_{ik} — поле фазового перехода между i -й и k -й фазами. Кривые фазовых переходов II рода обозначены жирными, а I — рода — штриховыми линиями. Для наглядности область опрокидывания спинов изображена в увеличенном масштабе.

В (3.9) опущены более слабые релятивистские члены, которые в кристаллах с определенной симметрией могут привести к линейному МЭ эффекту.

На рис. 5 представлены равновесные состояния сегнетоантиферромагнетика типа «легкая магнитная ось» в магнитном поле, параллельном легкой оси z в зависимости от величины поля и СЭ параметра x . Значение x растет с понижением температуры, причем полагается, что зависимость $x(T)$ линейная:

$$x = x_0 - \gamma M_0^2 = 2\pi C^{-1} (\Theta_S^2 - T); \quad (3.10)$$

здесь M_0 — намагниченность подрешетки, Θ_S^2 — температура СЭ перехода при $H = 0$. В обозначениях фаз на диаграммах С означает сегнетоэлектри-

ческое, Φ — ферромагнитное, $A\Phi$ — антиферромагнитное упорядочения. Нижний индекс указывает ориентацию вектора антиферромагнетизма относительно оси z . Чисто магнитные состояния имеют нечетные номера, сегнетомагнитные — четные, а именно: 1) $A\Phi_{||}$; 2) $CA\Phi_{||}$; 3) $A\Phi_{\perp}$; 4) $CA\Phi_{\perp}$; 5) Φ ; 6) $C\Phi$.

В отсутствие МЭ взаимодействия вдали от Θ_M фазовая диаграмма состояла бы из вертикальной линии СЭ перехода второго рода $T = \Theta_0^2$ и двух горизонтальных линий магнитных переходов: $H = H_{13}$ (опрокидывание спинов, спин-фlop) и $H = H_{35}$ (переход в ферромагнитную фазу). Как видно из рисунков, МЭ взаимодействие усложняет диаграмму и обогащает ее новыми фазовыми переходами. Появились дополнительные линии СЭ (H_{46}) и магнитного (H_{34}) фазовых переходов второго рода, происходящих как при изменении магнитного поля, так и температуры. Возникла возможность фазового перехода из антиферромагнитного состояния в сегнетоферромагнитное при понижении температуры. При $\gamma > 0$ переход из сегнетоантиферромагнитного в сегнетоферромагнитное состояние при низких температурах становится переходом первого рода, и на фазовой диаграмме возникает критическая точка переходов второго рода K . При понижении температуры опрокидывание спинов сменяется переходом метамгнитного типа ($H_{24} \rightarrow H_{26}$).

Как спин-фlop, так и метамгнитный переход сопровождаются скачком электрической поляризации, т. е. индуцируют переход первого рода между двумя СЭ фазами. Вблизи поля опрокидывания и температуры Θ_0^2 происходит замена СЭ перехода второго рода на первый род.

В пренебрежении парапроцессами температура СЭ перехода второго рода меняется в магнитных полях, больших поля опрокидывания, пропорционально квадрату напряженности магнитного поля:

$$\Theta_0 - \Theta_0^2 = \gamma H^2 \pi^{-1} (2\Delta)^{-2} C. \quad (3.11)$$

Квадратичный по полю сдвиг Θ_0 обусловлен обменным МЭ взаимодействием. Опущенная в (3.9) релятивистская МЭ энергия может приводить к линейному сдвигу Θ_0 в магнитном поле, $\Delta\Theta_0 \sim H$. Это возможно в сегнетоантиферромагнетиках, симметрия которых допускает линейную по намагнитченности энергию МЭ взаимодействия, т. е., в частности, в кристаллах с линейным МЭ эффектом.

Приведенные выше результаты не исчерпывают все разнообразие фазовых переходов, индуцируемых МЭ взаимодействием. В частности, возможен переход «легкая магнитная ось» \leftrightarrow «легкая магнитная плоскость» при возникновении СЭ упорядочения в антиферромагнетике в результате перенормировки постоянной магнитной анизотропии энергией МЭ взаимодействия⁷⁵.

4. ТЕОРИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ

а) С п е к т р э л е м е н т а р н ы х в о з б у ж д е н и й

При низких температурах ($T \ll \Theta_0, \Theta_M$) малые колебания электрического и магнитного моментов относительно равновесных положений распространяются в виде спиновых волн и волн поляризации, которые вследствие МЭ взаимодействия оказываются связанными друг с другом. Кванты этих связанных колебаний называются сегнетомагнонами⁷⁶.

Спектр сегнетомагнонов теоретически исследовался в большей степени, чем другие свойства сегнетомагнетиков. Не приводя явных выражений для спектра, мы лишь сформулируем основные результаты и сделаем предварительные численные оценки, используя значения параметров

МЭ взаимодействий γ , λ , приведенные в предыдущем разделе. При этом не исключена возможность завышения или занижения величины эффекта, так как значения этих параметров могут, по-видимому, варьироваться в заметных пределах.

Наиболее слабо спиновые волны связаны с волнами поляризации в сегнетоферромагнетиках⁷⁶⁻⁷⁸. Здесь МЭ связь осуществляется релятивистскими взаимодействиями, а значение частоты однородного ферромагнитного резонанса значительно меньше оптической частоты, так что пересечение невзаимодействующих ветвей возможно лишь вблизи границы зоны Бриллюэна. МЭ взаимодействие смещает частоту волн поляризации в значительно меньшей степени, чем спиновую частоту, наибольшее относительное изменение которой порядка $(\Delta\omega_c/\omega_c) \sim \lambda^2 M_0^2 (\delta\beta)^{-1}$. Для значений $\lambda \sim 10^{-9}$ дн⁻¹см², $M_0^2 \sim 10^5$ гс², $\delta \sim 10^{-11}$ дн⁻¹см², $\beta \sim 1$, имеем $\Delta\omega_c \sim 10^{-2} \omega_c$. Наряду с этим МЭ взаимодействие приводит к тому, что низкочастотная ветвь сегнетомагнитного спектра перестает быть чисто спиновой, в ней появляется примесь СЭ колебаний. Отношение амплитуд поляризации и намагниченности в этой волне таково⁷⁹:

$$\frac{p}{m} \sim \frac{\lambda}{\delta} \frac{M_0}{P_0} \sin 2\theta, \quad (4.1)$$

где θ — угол между равновесными моментами \mathbf{M}_0 и \mathbf{P}_0 . Пользуясь вышеприведенными значениями параметров и полагая $M_0 P_0^{-1} \sim 10^{-2}$, получаем $p/m \sim \sin 2\theta$. В поле порядка поля магнитной анизотропии амплитуда поляризации в низкочастотной ветви ω_1 порядка амплитуды намагниченности. При этом можно ожидать эффект увеличения интенсивности комбинационного рассеяния света на частотах $\omega \pm \omega_1$.

В сегнетомагнетиках с двумя (или более) магнитными подрешетками связь спиновых волн и волн поляризации может быть больше, чем в сегнетоферромагнетике, так как она осуществляется не только релятивистским, но и обменным МЭ взаимодействием^{80,84}:

$$F_{\text{МЭ}} = -\frac{1}{2} \gamma P^2 (\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2) + \frac{1}{2} P^2 (\lambda_1 M_{1z}^2 + \lambda M_{1z} M_{2z} + \lambda_2 M_{2z}^2). \quad (4.2)$$

Свободная энергия (4.2) описывает МЭ взаимодействия в одноосном кристалле без слабого ферромагнетизма. Она приводит к связи СЭ и спиновых колебаний лишь при неколлинеарной ориентации спинов в основном состоянии. Эта неколлинеарность может быть создана, например, внешним магнитным полем.

В сегнетоантиферромагнетике при ориентации магнитного поля вдоль легкой оси или в базисной плоскости МЭ взаимодействие вида (4.2) связывает волны поляризации только с нижней спиновой ветвью ω_{1c} . Величина этой связи зависит от магнитного поля. Изменение СЭ частоты мало даже в сильных магнитных полях, а относительное изменение частоты нижней спиновой ветви $(\Delta\omega_{1c}/\omega_{1c}) \sim (H/H_c)^2$, где H_c — обменное поле. В отличие от ферромагнетика, где всегда $\Delta\omega_c \ll \omega_c$, в антиферромагнетике $\Delta\omega_c$ может быть порядка ω_c , но только в очень сильных полях порядка обменных. «Примесь» СЭ колебаний в нижней ветви спектра следующая:

$$\frac{p}{m} \sim \frac{H}{H_m}, \quad \frac{p}{l} \sim \sqrt{\frac{\beta}{\Delta}} \frac{H}{H_m}, \quad (4.3)$$

где l — амплитуда колебаний вектора антиферромагнетизма, Δ — обменная константа, $H_m = (\delta P_0 / \gamma M_0) H_c$. Оценки поля H_m с приводимыми выше значениями параметров показывают, что поле $H_m \sim 10^{-2} H_c$, т. е. значительно меньше обменного.

Если в сегнетоантиферромагнетике возможен слабый ферромагнетизм, то в энергию МЭ взаимодействий (4.2) следует добавить соответствующие анизотропные слагаемые, например $\Delta P [M_1 M_2]$ ⁸¹. Оказывается⁸², что такое взаимодействие, в отличие от (4.2), связывает СЭ колебания с верхней спиновой ветвью ω_{2c} и не связывает с ω_{1c} . Поскольку в слабоферромагнитном состоянии спины неколлинеарны, то связь возникает и в отсутствие магнитного поля. Тот факт, что МЭ взаимодействие вида (4.2) и МЭ взаимодействия типа Дзялошинского связывают СЭ колебания с разными ветвями спинового спектра, причем одно из них осуществляет связь даже без внешнего магнитного поля, может быть использован для отдельного изучения величин этих взаимодействий.

Отметим, что МЭ энергия (4.2) не приводит к возникновению щели в безактивационной антиферромагнитной ветви (например, в ω_{1c} в случае анизотропии «легкая магнитная плоскость» (ЛМП)). Однако возникновение щели в сегнетоантиферромагнетиках за счет МЭ взаимодействия возможно^{83,84}. Этот эффект аналогичен появлению активационной частоты в магнитном спектре антиферромагнетиков вследствие магнитоупругого⁸⁵ или МЭ взаимодействий⁸⁶. В отличие от антиферромагнетиков, где величина МЭ щели пропорциональна внешнему электрическому полю, в сегнетоантиферромагнетиках МЭ щель существует и в отсутствие электрического поля. Согласно оценкам⁸³, вклад МЭ взаимодействия в величину щели может на порядок или более превышать вклад от магнитоупругого взаимодействия.

Наличие МЭ щели в спектре спиновых волн приводит к эффекту обменного усиления динамической релятивистской МЭ связи в сегнетоантиферромагнетиках⁸⁴, аналогичному явлению обменного усиления магнитоупругой связи в антиферромагнетиках⁸⁵.

Наибольшую величину связи спиновых волн с волнами поляризации следует ожидать в сегнетоферромагнетиках⁸⁷. Здесь колебания поляризации с частотой ω_3 связаны не только с нижней, но и с верхней ветвью спиновых волн ω_{2c} , и величина этой связи в $\Delta/\beta \sim 10^2$ раз больше, чем в сегнетоантиферромагнетике. Увеличение связи обусловлено сближением взаимодействующих ветвей: частота ω_{2c} , как и ω_3 , лежит в ИК диапазоне. Это означает возможность резонансного взаимодействия СЭ и верхней спиновой волн, например, в случае сближения их частот при понижении ω_3 вблизи температуры СЭ перехода. В сегнетоферро(антиферро)-магнетиках из-за значительной удаленности частот ω_3 и ω_c друг от друга возможность их резонансного взаимодействия представляется маловероятной.

Спиновые и поляризационные волны в сегнетомагнетике взаимодействуют не только между собой, но и с другими элементарными возбуждениями кристалла. Благодаря электро- и магнитоупругим взаимодействиям возникает связь сегнетомагнонов с акустическими фононами^{88,89}, а вследствие электро- и магнитодипольных взаимодействий — с электромагнитными волнами^{88,90}. Изучение этих взаимодействий может дать информацию о спектре сегнетомагнонов и о роли в нем МЭ энергии. В частности, МЭ взаимодействие должно изменять сечения рассеяния света и нейтронов на поляризационных и спиновых волнах⁹¹. Это изменение максимально в резонансных условиях, при совпадении СЭ и спиновой частот.

Для экспериментального изучения спектра и других высокочастотных свойств сегнетомагнетиков существенно представление о роли МЭ взаимодействий в релаксационных процессах. Вопрос о влиянии МЭ энергии на времена жизни СЭ фонона и магнона исследован мало. Имеющиеся расчеты вероятностей поглощения спиновой волной СЭ фонона, рассеяния

спиновой волны на СЭ фоне в сегнетоферромагнетике⁹², распада СЭ фона на две спиновые волны в сегнетоантиферромагнетике⁹³ позволяют предположить, что МЭ взаимодействие может давать заметный вклад в релаксационные процессы.

б) Поведение в переменных внешних полях

МЭ взаимодействие, влияя на спектр и характер спиновых и СЭ колебаний, вносит особенности в поведение сегнетомагнетика в переменных внешних полях. Возникают возможности резонансного поглощения энергии переменного магнитного поля на СЭ частоте и резонансного поглощения электрической энергии на частоте спиновых волн^{76-78, 87, 94}. Величина такого поглощения определяется антиэрмитовой частью тензора высокочастотной МЭ восприимчивости (в отсутствие диссипации $X_{im}^{ЭМ}(\mathbf{k}, \omega) = X_{mi}^{*МЭ}(\mathbf{k}, \omega)$).

Наибольшая величина поглощения энергии электрического (магнитного) поля на спиновой (СЭ) частоте возможна при резонансной близости частот $\omega_Э$ и ω_c . В сегнетоферромагнетике с $\Theta_M > \Theta_Э$, $\omega_Э > \omega_{2c}$ сближение частот СЭ и верхней спиновой ветви может произойти вблизи температуры Кюри $\Theta_Э$, где частота мягкой СЭ моды заметно понижается. Для понижения активационной поляризационной частоты $\omega_{Э0} \sim P_0$ может быть также использован СЭ переход второго рода в магнитном поле (см. гл. 3). Вблизи резонанса отношение величины поглощения энергии электрического поля на спиновой частоте к величине поглощения на СЭ частоте ($K_Э$) может быть порядка единицы⁹⁴.

В сегнетоантиферромагнетике, где $\omega_c \ll \omega_Э$, значение $K_Э$ в Δ раз меньше, чем в сегнетоферромагнетике. Наименьшая величина $K_Э$ ожидается в сегнетоферромагнитном кристалле, где вдали от температур фазовых переходов ($T \ll \Theta_Э, \Theta_M$) в динамической МЭ связи участвует лишь релятивистское взаимодействие.

Спиновая подсистема может принимать участие в детектировании переменного электрического поля, приложенного к сегнетомагнетику⁹⁴. Пусть, например, кристалл с анизотропией «легкая магнитная ось» (ЛМО) находится в переменном электрическом поле $e_z = e_0 \cos \omega t$ ($\mathbf{e} \parallel \mathbf{P} \parallel z$) и в постоянном магнитном поле $\mathbf{H} \parallel x$. В постоянной части намагниченности возникает слагаемое, пропорциональное квадрату амплитуды электрического поля: $\Delta M_x \sim e_0^2 M_0^{-1} (X^{МЭ})^2$. Этот эффект возможен не только в сегнетомагнетиках, но поскольку его величина пропорциональна квадрату МЭ восприимчивости, то в сегнетомагнитных кристаллах он может быть более заметен, особенно вблизи температур фазовых переходов. Изменение намагниченности вдоль оси x должно, в частности, сопровождаться магнитострикционным изменением размеров кристалла.

В сегнетомагнетике в переменных внешних полях возможен эффект магнитоэлектрического удвоения частоты. Поскольку МЭ энергия квадратична по операторам спина, то, например, при резонансном возбуждении спинов переменным магнитным полем $\mathbf{h} = \mathbf{h}_0 \cos \omega t$ в электрической поляризации возникают слагаемые Δp , пропорциональные квадрату напряженности магнитного поля и осциллирующие с удвоенной частотой 2ω . Оценка эффекта в сегнетоантиферромагнетике без центра симметрии дает значение⁴⁶

$$\Delta p = g^2 \hbar^2 \omega_0^{-2} P_0 \left(\frac{\varepsilon_{обМ}}{\varepsilon_{кул}} \right)^2, \quad (4.4)$$

где g — гиромангнитное отношение, $\omega_0 \sim \Delta g M_0$ — обменная частота.

в) Возбуждение сегнетомагнитных колебаний

Одним из способов изучения системы элементарных возбуждений кристалла является создание в ней неустойчивости с помощью внешних полей. Для сегнетомагнетиков есть расчеты параметрического возбуждения⁹⁵⁻⁹⁷, возникновения неустойчивости под действием быстро осциллирующего, медленно меняющегося в пространстве электрического поля⁹⁸,⁹⁹ и потока электронов⁸¹,⁷⁹.

МЭ взаимодействие создает возможность параметрического возбуждения спиновых волн однородным электрическим полем. В сегнетоантиферромагнетике МЭ взаимодействие вида $F_{\text{МЭ}} = -\tilde{\chi} \mathbf{e} [\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2]$, где \mathbf{e} — переменное электрическое поле, обуславливает величину порогового поля возбуждения⁹⁵

$$e_{\text{п}} = \begin{cases} e_{\text{п}}^0 = 2\eta_{\text{с}} (\hat{\Lambda})^{-1} \frac{\omega_{\text{с}0}}{gM_0} & (\text{ЛМП}), \\ e_{\text{п}}^0 \sqrt{1 - \frac{H^2}{H_0^2}} & (\text{ЛМО}). \end{cases} \quad (4.5)$$

В (4.5) H — напряженность постоянного магнитного поля, H_0 — поле опрокидывания спинов, $\omega_{\text{с}0} = \omega_{\text{с}}(0)$ — спиновая частота при $\mathbf{k} = 0$ (\mathbf{k} — волновой вектор), $\eta_{\text{с}}$ — относительный декремент затухания спиновых волн. Для кристалла типа ЛМП возбуждение возможно на частоте внешнего поля $\omega = 2\omega_{1\text{с}}(0)$, $2\omega_{2\text{с}}(0)$, $\omega_{1\text{с}}(0) \pm \omega_{2\text{с}}(0)$, а для типа ЛМО без учета электро-магнитодипольных взаимодействий на суммарной частоте $\omega = \omega_{1\text{с}}(0) + \omega_{2\text{с}}(0)$. Для значений $\omega_{\text{с}0}/gM_0 \sim 10$, $\tilde{\Lambda} \sim 10^{-3} \text{ Гс}^{-1}$ ⁹⁵ и $\eta_{\text{с}} \sim 10^{-2}$ получаем величину поля возбуждения $e_{\text{п}}^0 \sim 10^4 \text{ В/см}$. Это значение уменьшается вблизи поля опрокидывания. При $H - H_0 \sim 10^{-2} H_0$ $e_{\text{п}} \sim 10^3 \text{ В/см}$.

Величина $e_{\text{п}}$ (4.5) обусловлена релятивистским МЭ взаимодействием. Учет более сильного обменного МЭ взаимодействия приводит к соответственно меньшим (на два-три порядка) значениям полей возбуждения⁹⁷, т. е. можно думать, что неустойчивость спиновых волн в электрическом поле будет возникать благодаря обменному МЭ взаимодействию. Так, для МЭ энергии вида $F_{\text{МЭ}} = -\frac{1}{2} \gamma P^2 (\mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2)$ значение порогового поля равно

$$e_{\text{п}} = \frac{4\eta_{\text{с}}}{\gamma} \frac{\delta P_0}{\Delta} \left(\frac{\omega}{gM_0} \right)^2. \quad (4.6)$$

Полагая здесь, как и выше, $\omega/gM_0 \sim 10$, $\eta_{\text{с}} \sim 10^{-2}$, $\gamma \sim 10^{-7} \text{ дн}^{-1}\text{см}^2$, $\delta \sim 10^{-11} \text{ дн}^{-1}\text{см}^2$, $\Delta \sim 10^2$, $P_0 \sim 10^4 - 10^5 \text{ ед. CGSE} \approx 10^7 \text{ В/см}$, получаем $e_{\text{п}} \sim 10 \text{ В/см}$.

В сегнетоферромагнетике однородное переменное электрическое поле, направленное вдоль легкой оси и равновесной намагниченности, параметрически возбуждает магноны благодаря МЭ и электромагнитодипольным взаимодействиям⁹⁶. Величина порогового поля такова:

$$e_{\text{п}} = \frac{\eta_{\text{с}}}{\lambda} \delta P_0 (\pi \sin^2 \theta)^{-1} \left(\frac{\omega_{\text{с}}}{gM_0} \right)^2; \quad (4.7)$$

здесь θ — угол между направлением распространения волны и легкой осью, $\lambda \sim 10^{-9} \text{ дн}^{-1}\text{см}^2$ — постоянная релятивистского МЭ взаимодействия. Легче всего возбуждаются волны, распространяющиеся в базисной плоскости. Для них, используя вышеприведенные значения $\eta_{\text{с}}$, λ , δ , P_0 , а также считая $\pi^{-1}\omega_{\text{с}}^2 (gM_0)^{-2} \sim 10$, имеем $e_{\text{п}} \sim 10^4 \text{ В/см}$.

В формулах для полей возбуждения (4.5) — (4.7) предполагается выполненным условие параметрического резонанса, при котором частота

электрического поля того же порядка, что и спиновые частоты. В этом случае пороговые поля неустойчивости не столь велики и экспериментально достижимы. Электрическое поле с частотой, много большей спиновой, при определенных условиях также способно возбудить спиновые волны, но для этого требуются более высокие значения поля возбуждения. Быстро осциллирующее и медленно меняющееся в пространстве электрическое поле возбуждает спиновые волны в сегнетоантиферромагнетике при величинах полей, на один-два порядка превышающих пороговые значения (4.5), (4.6)^{98,99}.

Сегнетомагнитные колебания могут быть также возбуждены электрическим током в полупроводниках⁸¹ или электронным пучком, движущимся по узкому цилиндрическому каналу через диэлектрик⁷⁹. Движущиеся через кристалл электроны производят черенковское возбуждение колебаний. В магнетиках возбуждение спиновых волн возникает вследствие взаимодействия электронного пучка с электромагнитным полем магнетика и носит динамический, релятивистский характер. Инкремент нарастания спиновых волн пропорционален $(v/c)^{2/3}$ (v и c скорость электронов и света), и возбуждение эффективно при достаточно больших скоростях пучка¹⁰⁰. Иная ситуация имеет место в сегнетомагнетиках, где существует электростатическое взаимодействие электронов пучка с электрическим дипольным моментом кристалла. Это взаимодействие может привести к возникновению неустойчивости СЭ колебаний, а вследствие МЭ связи — к неустойчивости спиновых волн. Такой способ возбуждения является электростатическим, и инкремент нарастания волн не содержит малого множителя $(v/c)^{2/3}$. Возбуждаются как спиновые, так и СЭ колебания. Однако таким образом нельзя возбудить мягкую СЭ моду, у которой отсутствует электростатическое поле ($\mathbf{k}\rho = 0$).

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЭ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СЕГНЕТОМАГНЕТИКАХ

Несмотря на значительное число эффектов, предсказанных теоретиками, экспериментальное изучение сегнетомагнитных кристаллов находится еще в начальной стадии. Подавляющее число экспериментальных работ посвящено синтезу сегнетомагнетиков и установлению типов электрического и магнитного упорядочений. Исследование природы и величины МЭ взаимодействий предполагает наличие достаточно совершенных монокристаллов с низкой электропроводностью. Таких сегнетомагнетиков еще немного. Кроме монокристалличности изучение линейного МЭ эффекта требует преимущественной монодоменизации^{101,102}, поскольку МЭ восприимчивость линейного эффекта в 180°-ных доменах имеет противоположный знак. Преимущественная ориентация моментов в поликристаллах и в монокристаллах создается посредством приложения электрического и магнитного полей вблизи температур фазовых переходов¹⁰³.

а) МЭ измерения в монокристаллах

1) Б о р а ц и т ы. Первые измерения МЭ эффекта в сегнетомагнетиках, отчетливо продемонстрировавшие связь электрического и магнитного упорядочений, были проведены в Ni — I бораците²². Измерения магнитной восприимчивости установили наличие широкого максимума при температуре 120 К¹⁰⁴, объясняемого в литературе различным образом (температурно возбужденным парамагнетизмом¹⁰⁵, низкоразмерным магнитным упорядочением²³), и острый максимум при 64 К, соответствующий переходу в антиферромагнитное состояние со слабым ферромагнетиз-

мом²². Диэлектрические измерения показывают наличие ниже 64 К СЭ свойств, которые, по-видимому, возникают одновременно со слабоферромагнитными в результате несобственного СЭ перехода. Ниже $\Theta = \Theta_9 = \Theta_M = 64$ К, вектор электрической поляризации направлен вдоль оси $[001]$, а спонтанный магнитный момент M_c , направление которого определялось посредством эффекта Фарадея, лежит в плоскости, перпендикулярной P ²². Если направление M_c принять за ось y , то магнитная точечная группа такого состояния есть $m'm2'$. В работе Ашера и др.²² обнаружена ясно выраженная взаимосвязь ориентаций P и M_c : электрическое переключение P на 180° от направления $[001]$ к $[00\bar{1}]$ приводит к повороту M_c на 90° . И наоборот: вращение достаточно сильного магнитного поля на 90° переориентирует P . Это явление может быть рассмотрено с теоретической точки зрения¹⁰⁶. Число доменов, т. е. различных ориентаций

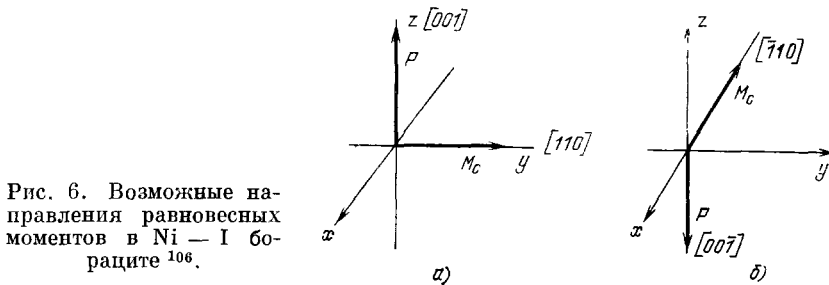


Рис. 6. Возможные направления равновесных моментов в Ni — I бораците¹⁰⁶.

моментов, обладающих одной и той же энергией в отсутствие внешних полей, есть отношение порядков группы парафазы ($\bar{4}3m$) и упорядоченной фазы ($m'm2'$). Для Ni — I борацита это отношение равно 12, и все 12 типов доменов можно получить из исходного состояния (рис. 6, а) применением операций группы $\bar{4}3m$. Действие операции $\bar{4}$ на состояние, изображенное на рис. 6, а, дает состояние с инвертированной поляризацией и повернутой на 90° намагниченностью (рис. 6, б).

Сегнетомагнитная фаза Ni — I борацита допускает линейный МЭ эффект, т. е. линейную связь между переменными P и H , M и E . В магнитном состоянии $m'm2'$ отличны от нуля компоненты $X^{MЭ}$ линейного МЭ эффекта $\alpha_{yz}^{ЭМ} = \alpha_{zy}^{МЭ}$ и $\alpha_{zy}^{ЭМ} = \alpha_{yz}^{МЭ}$, т. е. имеют место следующие соотношения:

$$\begin{aligned} P_z &= \alpha_{zy}^{ЭМ} H_y, & P_y &= \alpha_{yz}^{ЭМ} H_z \\ m_z &= \alpha_{zy}^{МЭ} E_y, & m_y &= \alpha_{yz}^{МЭ} E_z. \end{aligned} \quad (5.1)$$

В формулах (5.1) p (m) есть изменение электрического (магнитного) момента, возникающего в магнитном (электрическом) поле. Зависимость P (H), полученная экспериментально²², изображается магнитоэлектрической гистерезисной петлей («бабочка») (рис. 7). Величина МЭ восприимчивости при 15 К $\alpha_{zy}^{ЭМ} = 3,8 \cdot 10^{-4}$. Температурная зависимость α_{zy} представлена на рис. 8. Изменение знака α_{zy} при 60 К и существование небольшого пика вблизи Θ связывалось¹⁰⁷ с наличием доменов в образце и предполагалось, что при измерениях в сильных магнитных полях этот пик должен исчезнуть. Наблюдалось также индуцирование магнитного момента в Ni — I бораците переменным электрическим полем⁴⁵. Полученная температурная зависимость МЭ восприимчивости подобна приведенной на рис. 8. Авторы⁴⁵ считают, что линейному МЭ эффекту соответствуют температуры $T < 60$ К, а в интервале температур 60—64 К наблюдается нелинейный

МЭ эффект, связываемый с перестройкой доменной структуры в электрическом поле.

В Ni — I бораците обнаружен эффект МЭ удвоения частоты: возникновение сигнала $m(\tilde{E})$ на частоте, в два раза превышающей частоту электрического поля ⁴⁵. Величина этого эффекта максимальна вблизи Θ . Проведенные измерения диэлектрической проницаемости показали ее сильную

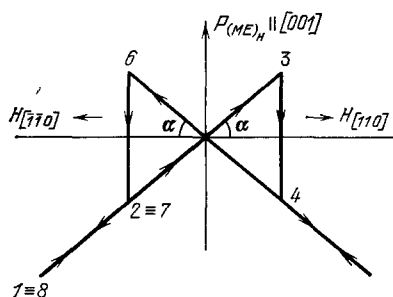


Рис. 7. МЭ гистерезисная петля Ni — I борацита при 46 К ²².
Магнитное поле направлено вдоль $\pm[110]$ (в псевдокубических индексах).

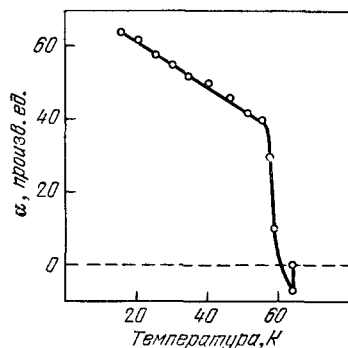


Рис. 8. МЭ восприимчивость Ni — I борацита в зависимости от температуры ²².

Измерения после охлаждения от температуры выше 65 К в полях $H = 7,6$ кЭ $\parallel [110]$ куб. и $E = 10$ кВ/см $\parallel [001]$ куб.

зависимость от величины и направления магнитного поля. Наибольшее изменение $\epsilon_{zz}(H)$ наблюдалось вблизи Θ , где поворот магнитного поля $H = 12,5$ кЭ на 90° приводил к изменению величины диэлектрической

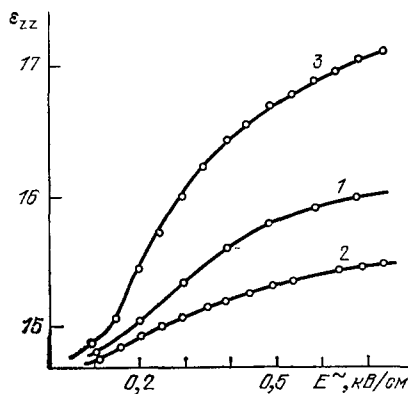


Рис. 9. Зависимость диэлектрической проницаемости Ni — I борацита от амплитуды переменного электрического поля \tilde{E} при 62 К в магнитном поле $H = 12,5$ кЭ ⁴⁵.

1 — $H = 0$, 2 — $H \parallel M_c$, 3 — $H \perp M_c$.

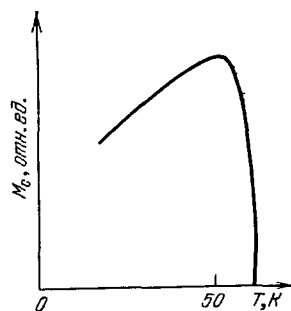


Рис. 10. Температурная зависимость спонтанной намагниченности Ni — I-борацита ²³.

проницаемости на 30% по сравнению с ее значением при $H = 0$ (рис. 9). Это явление свидетельствует о сильном взаимодействии электрической и магнитной подсистем вблизи температуры фазового перехода.

В Ni — I бораците получен необычный характер температурной зависимости спонтанной намагниченности, с максимумом в районе 50 К ²³

(рис. 10), асимметрия диэлектрической и магнитной петель гистерезиса ²², ²⁴, необычный ход кривой намагничивания ¹⁰⁸. Для объяснения этих и подобных явлений необходимо знание магнитной структуры кристалла ниже температуры перехода. Магнитную же структуру Ni — I борацита нельзя считать окончательно установленной. Нейтронографические исследования ¹⁰⁹ свидетельствуют о слабоферромагнитном упорядочении, найденном ранее ²². Этим результатам противоречат данные работы ¹¹⁰, где слабый ферромагнетизм не был установлен. Ошибочность обеих цитированных работ ¹⁰⁹, ¹¹⁰ показана Плахтием и др. ¹¹¹. Отмечается неоднозначность установления типа магнитного упорядочения по данным нейтронной дифракции на поликристаллических порошках: совершенно разные модели могут давать одинаково хорошее согласие с экспериментом. Для выяснения магнитной структуры необходимы магнитные и МЭ измерения, позволяющие установить направление намагниченности. Такую информацию

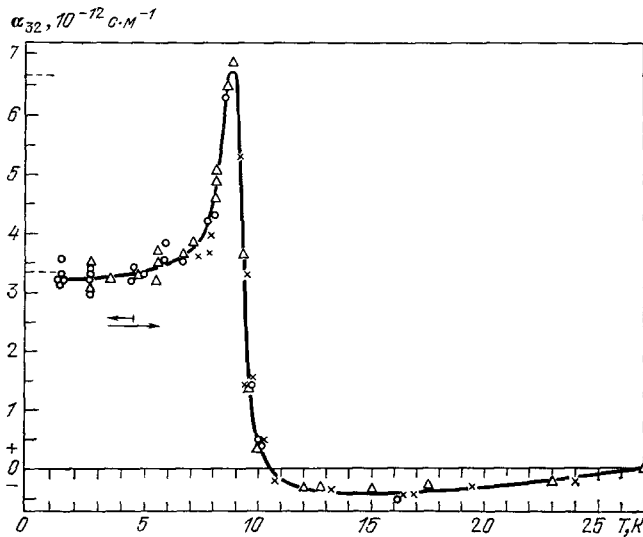


Рис. 11. Температурная зависимость МЭ восприимчивости $\alpha_{zy}^{\text{ЭМ}} = \alpha_{32}$ в Ni — Cl-бораците ¹¹³.

дает, например, определение отличных от нуля компонент линейного МЭ эффекта ²². Последующие измерения $\alpha_{ik}^{\text{МЭ}}$ ¹¹² показывают наличие, кроме α_{zy} и α_{yz} , других отличных от нуля компонент МЭ восприимчивости α_{xx} , α_{yy} , α_{xz} , α_{zz} , α_{zx} , причем $\alpha_{yz} \approx \alpha_{zy} \approx \alpha_{xx} \approx \alpha_{yy} \approx \alpha_{xz} \gg \alpha_{zz}$, α_{zx} . Разные компоненты α_{ik} оказываются связанными с различными группами магнитных ионов в элементарной ячейке (ячейка Ni — I борацита содержит 12 магнитных ионов). Существование большого числа отличных от нуля компонент α_{ik} , чем предполагалось ранее, свидетельствует о более низком, чем $m'm2'$, магнитном классе.

Линейный МЭ эффект изучался и в других ромбических борацитах: в монокристаллических Ni — Cl ¹¹³ и Cu — Cl ¹¹⁴ и в поликристаллических Co — I, Ni — Br, Mn — I ¹¹⁵.

В Ni — Cl-бораците существуют два магнитных перехода: в антиферромагнитную фазу при 25 К и переход из антиферромагнитного в слабоферромагнитное состояние при 9 К. МЭ восприимчивость $\alpha_{32}^{\text{ЭМ}}$ («3» и «2» — направления спонтанной поляризации и спонтанной намагниченности) вблизи температуры перехода из антиферромагнитного в слабоферромагнитное состояние имеет пик (рис. 11) ¹¹³. Этот пик согласуется с представ-

лениями⁶⁷ об аномальном поведении МЭ восприимчивости вблизи температуры перехода в слабоферромагнитное состояние в сегнетоэлектрическом ромбическом кристалле. Максимальное значение $\alpha_{\text{ЭМ}}$ в Ni — Cl бораците в два раза меньше, чем в Ni — I бораците.

В Co — I и Cu — Br борацитах обнаружен¹¹⁶ предсказанный ранее теоретически⁶⁶ излом диэлектрической проницаемости при температуре магнитного перехода.

Тригональные борациты Fe — Cl, Fe — Br, Fe — I и Co — Cl принадлежат к типу сегнетомагнетиков, симметрия которых не допускает 180°-ного обращения электрической поляризации¹¹⁷. В Co — Cl бораците обнаружен СЭ отклик системы на приложенное постоянное магнитное

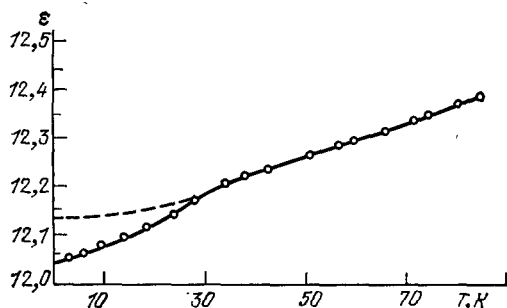


Рис. 12. Диэлектрическая проницаемость вдоль пирозлектрической оси как функция температуры в BaMnF_4 ¹²⁵.

поле⁴¹. Наблюдалось также индуцирование намагниченности переменным полем E в Fe — Br, Co — Cl, Co — I и Fe — Cl борацитах^{118–120}.

2) BaMnF_4 ниже 25 К — пирозлектрик — слабый ферромагнетик¹²¹ с двумерным магнитным упорядочением¹²². Кристаллическая решетка в высокотемпературной фазе ромбическая, магнитоупорядоченной фазе, возможно предшествует несоизмерная¹²³. При температуре магнитного перехода обнаружена аномалия статической диэлектрической проницаемости ϵ вдоль пирозлектрической оси^{124, 125} (рис. 12). Фокс и др.¹²⁶ связывают излом $\epsilon(T)$ при $T = \Theta_M = 30$ К со слабым ферромагнетизмом и анизотропным МЭ взаимодействием вида $F_{\text{ан}} = \lambda_{ik} L_i M_k P^2$ (L — вектор антиферромагнетизма, M — намагниченность). Однако из общих теоретических положений (см. гл. 3) следует, что излом $\epsilon(\Theta_M)$ возникает даже в изотропном случае и не требует дополнительных условий на магнитную симметрию кристалла. В любом сегнетоантиферромагнетике, допускающем или не допускающем слабый ферромагнетизм, существует обменное МЭ слагаемое вида $F_{\text{обм}} = \gamma L^2 P^2$, которое обуславливает изменение диэлектрической проницаемости

$$\Delta\epsilon \sim \gamma L^2 \sim \gamma M_0^2 \sim \gamma (\Theta_M - T)^{2\beta} \quad (T \leq \Theta_M), \quad (5.2)$$

где M_0 — магнитный момент подрешетки. МЭ энергия $F_{\text{обм}}$ имеет обменное, а не релятивистское, как $F_{\text{ан}}$, происхождение, и она, во всяком случае, в M_0/M раз (M — слабый ферромагнитный момент) превышает анизотропную МЭ энергию $F_{\text{ан}}$. Сравнение экспериментальных значений $\Delta\epsilon$ в BaMnF_4 с рассчитанными с учетом обменного МЭ взаимодействия¹²⁷ дает величину параметра $\gamma \sim 10^{-7}$ дн⁻¹см². Грубая оценка магнитного критического индекса β по температурной зависимости ϵ ниже Θ_M дает значение $\beta \approx 0,35$. Из нейтронографических измерений¹²⁸ следует величина $\beta \approx 0,32$.

3) Манганат свинца PbMn_2O_4 проявляет слабоферромагнитные свойства ниже $\Theta_M = 63$ К. Тип электрического упорядочения.

а также пространственная группа парамагнитной фазы точно не установлены¹²⁹. Эти обстоятельства затрудняют толкование обнаруженного линейного МЭ эффекта¹³⁰. Альпин и др.^{131,132} интерпретируют экспериментальные результаты в предположении о СЭ упорядочении и группе симметрии парафазы C_{3v} . При этом опытные данные могут быть объяснены, если предположить, что МЭ взаимодействие дает основной вклад в величину поля Дзялошинского.

4) Соединения типа перовскита. В первом сегнетомагнитном соединении $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$, у которого температура СЭ упорядочения ниже температуры Нееля, замечено проявление МЭ взаимодействия вблизи Θ_9 . Исследования эффекта Мёссбауэра показывают значительное увеличение магнитного поля на ядрах железа при СЭ переходе¹³³. Отмечено также возрастание спонтанной намагниченности в СЭ фазе¹³¹.

В соединениях $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ и $Pb(Mn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ при проведении образцов через температуру антиферромагнитного упорядочения $\Theta_M < \Theta_9$ в присутствии электрического и магнитного полей возникала спонтанная намагниченность¹³⁵. Ее величина слабо зависела от постоянного электрического поля, но значительно менялась под действием переменного электрического поля, приложенного вблизи Θ_M . Последнее обстоятельство, по-видимому, свидетельствует о роли доменных эффектов в проявлении МЭ взаимодействий: СЭ переполяризация изменяет магнитную структуру¹³⁴.

Слабый МЭ эффект обнаружен в сегнетоферромагнетике $Co_{1.75}Mn_{1.25}O_4$ ¹³⁶. Приведенные в работе¹³⁶ данные свидетельствуют о величине МЭ восприимчивости $\chi_M^M \sim 10^{-6}$.

б) МЭ измерения в поликристаллах и в твердых растворах

$BiFeO_3$ имеет ромбоэдрически искаженную структуру типа перовскита. Проявляет СЭ свойства при низких температурах¹³⁷. Тип электрического упорядочения при комнатных температурах (СЭ или антисегнетоэлектрический) окончательно не установлен. У $BiFeO_3$ высокое значение температуры перехода в антиферромагнитное состояние, $\Theta_M = 643\text{ K}^9$. При $T = \Theta_M$ обнаружена слабая аномалия диэлектрической проницаемости^{138,139}. Высокая электропроводность образцов затрудняет исследование как диэлектрических, так и МЭ свойств. При изучении эффекта Мёссбауэра обнаружена связь направлений магнитного и электрического полей на ядрах железа ниже температуры магнитного перехода¹⁴⁰. В работе¹⁴¹ исследовалась зависимость индуцированного электрического сигнала от величины приложенного к $BiFeO_3$ постоянного магнитного поля. При некотором значении напряженности магнитного поля, которое отождествлялось с полем спин-флопа, наблюдался максимум сигнала. Эти результаты согласуются с теоретическими представлениями⁷³ о скачке величины поляризации, а значит, и электрического поля, при спин-флопе.

Индуктирование электрического сигнала постоянным магнитным полем наблюдалось в антисегнетоэлектрике-антиферромагнетике $Bi_{0.7}La_{0.3}Fe_{0.988}Mn_{0.014}O_3$ ¹⁴², в сегнетоантиферромагнетике со слоистой структурой $Bi_9Ti_3F_5O_{27}$ ¹⁶ и в сегнетоантиферромагнетике с псевдоильменитовой структурой $Li(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_2$ ¹⁴³.

Аномалии диэлектрической проницаемости при температуре магнитного перехода в сегнетомагнетиках с $\Theta_M < \Theta_9$ наблюдались в перовскитных соединениях $Pb(Mn_{2/3}W_{1/3})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Mn_{1/4}W_{1/4})O_3$ ¹⁴⁴, в твердых

растворах $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6 - \text{BaTiO}_3$ с 5 мол. % BaTiO_3 ¹⁴⁵, $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6 - \text{CdMnO}_3$ с 30 мол. % CdMnO_3 ¹⁴⁴, $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ при $0 \geq x \geq 0,3$ ¹⁴⁶. В сегнетоферримагнитном твердом растворе с $0,9 \text{ Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - 0,1 \text{ Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ с $\Theta_M > \Theta_\Delta$ в районе СЭ перехода возникает аномалия в температурной зависимости спонтанной намагниченности (рис. 13) ¹⁴⁷.

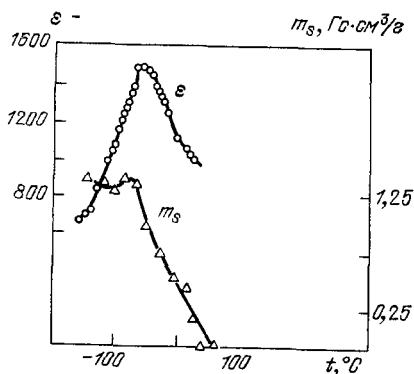


Рис. 13. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и спонтанной намагниченности m_s от температуры в твердом растворе $0,9\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - 0,1\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ¹⁴⁷.

Температурная зависимость МЭ сигнала, возникающего в постоянном магнитном поле, изучалась в твердых растворах $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$, $\text{BiFeO}_3 - \text{LaFeO}_3$ ¹⁴⁸. В сегнетоантиферромагнетиках $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ и антисегнетоантиферромагнетиках $\text{BiFeO}_3 - \text{LaFeO}_3$ с $\Theta_\Delta < \Theta_M$ наблюдался скачок поля спин-флопа при температуре СЭ перехода. Так как в сегнетоантиферромагнетиках поле спин-флопа зависит от значения равновесной поляризации ⁷⁴, то его скачок при $T = \Theta_\Delta$ может быть следствием СЭ перехода первого рода.

6. ОЖИДАЕМЫЕ ЭФФЕКТЫ И ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Из представленного материала видно, что исследования сегнетомангнетиков еще только начинаются. Но уже становится очевидным существование новых магнитоэлектрических эффектов (некоторые из них приведены в табл. II), которые могут быть использованы в технике. Получены экспериментальные доказательства взаимодействия намагниченности и поляризации и возможности управления намагниченностью электрическим полем, а электрической поляризацией — магнитным полем. Заметное МЭ взаимодействие наблюдается и в гетерофазных системах ¹⁴⁹, поэтому можно полагать, что они так же, как и сегнетомангнитные кристаллы, найдут применение в технике. Приведем некоторые примеры использования новых МЭ эффектов в научных и практических целях.

Измерения линейного МЭ эффекта в магнитоэлектриках и в сегнетомангнетиках используются для установления типа магнитного упорядочения в кристалле ^{112,150}. Зависимость МЭ восприимчивости от ориентации моментов в доменах дает возможность определения доменной структуры кристалла посредством исследования поведения во внешних полях ¹⁵¹. В магнитоэлектриках изучение температурной зависимости МЭ восприимчивости используется для исследования магнитных переходов: определения магнитного критического индекса ¹⁵², изучения спин-флопа, метамангнитных переходов ¹⁵³. Аналогичные измерения могут быть проведены и в сегнетомангнетиках. Кроме того, возникают возможности определения магнитного критического индекса по температурной зависимости диэлек-

Таблица II

МЭ эффекты в сегнетомагнетиках

Эффект	Замечания
1. Значения МЭ восприимчивости вблизи температур фазовых переходов второго рода $\chi^{\text{МЭ}} \sim (\Theta_{\text{Э}} - T)^{-1/2}$ $\chi^{\text{МЭ}} \sim (\Theta_{\text{М}} - T)^{-1/2}$	В сегнетоферромагнетике, при $T \leq \Theta_{\text{Э}} < \Theta_{\text{М}}$; в СЭ — (слабом) ферромагнетике при $T \leq \Theta_{\text{М}} < \Theta_{\text{Э}}$ и $m_c \sim (\Theta_{\text{М}} - T)^{1/2}$. Наблюдается экспериментально
2. Переключение поляризации или индуцирование СЭ перехода магнитным полем	Возможно при изменении величины или направления постоянного магнитного поля. При не очень больших значениях поляризации, т. е. вблизи $\Theta_{\text{Э}}$ или при несобственном СЭ переходе, требуемые магнитные поля невелики. Экспериментально наблюдается
3. Излом в температурной зависимости постоянной магнитной анизотропии при $T = \Theta_{\text{Э}}$. Ориентационный переход «легкая магнитная ось» \leftrightarrow «легкая магнитная плоскость» при $T \leq \Theta_{\text{Э}}$	Эксперимент отсутствует
4*. Переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние при понижении температуры	Эксперимент отсутствует
5. Индуцирование магнитного перехода второго рода СЭ переходом второго рода	В сегнетоферромагнетике в магнитном поле, меньшем поля магнитной анизотропии и в сегнетоантиферромагнетике в магнитном поле, большем поля спин-флопа и меньшем поля схлопывания спинов. Эксперимент отсутствует
6*. Замена перехода второго рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние на переход первого рода	Эффекты 6 и 7 возможны в сегнетоантиферромагнетиках с $\Theta_{\text{Э}} < \Theta_{\text{М}}$, $\gamma > 0$ и $\gamma R_0^2 \sim \Delta$. Последнее условие означает, что энергия обменного МЭ взаимодействия должна быть порядка собственной магнитной энергии. Эксперимент отсутствует.
7*. Замена спин-флопа метамгнитным переходом	
8. Скачок равновесной электрической поляризации при спин-флопе	Эффект экспериментально наблюдался
9*. Излом в температурной зависимости диэлектрической проницаемости при температуре магнитного перехода и в температурной зависимости магнитной проницаемости при температуре электрического перехода	Экспериментально наблюдались аномалии $\varepsilon(\Theta_{\text{М}})$
10*. Сдвиг $\Theta_{\text{М}}$ в электрическом поле и сдвиг $\Theta_{\text{Э}}$ в магнитном поле	Эксперимент отсутствует
11. Существование связанных сегнетомагнитных волн	Эксперимент отсутствует
12. Наличие МЭ щели в спектре спиновых волн в отсутствие внешних электрического и магнитного полей	Эксперимент отсутствует
13*. Магнитоэлектрическое удвоение частоты	Экспериментально наблюдался МЭ сигнал на частоте, в два раза большей частоты переменного электрического поля

Продолжение табл. II

Эффект	Замечания
14*. Возбуждение спиновых волн переменным электрическим полем, а СЭ колебаний — переменным магнитным полем	Наиболее эффективно в сегнетоферромагнетике при условии резонансного сближения СЭ и верхней спиновой частот, а также в сильных постоянных магнитных полях. Эксперимент отсутствует
15*. Параметрическое возбуждение спиновых волн электрическим полем	Величина порогового поля возбуждения, по-видимому, может быть небольшой. Эксперимент отсутствует
16*. Возбуждение спиновых волн быстро осциллирующим и медленно меняющимся в пространстве электрическим полем	Величина порогового поля возбуждения на один-два порядка больше, чем для предыдущего эффекта. Эксперимент отсутствует
17. Электростатическое возбуждение спиновых волн потоком электронов	Эксперимент отсутствует
Примечание: Звездочками отмечены эффекты, которые возможны не только в сегнетомагнетиках.	

рической проницаемости (и СЭ индекса по температурной зависимости магнитной восприимчивости, эффект № 9) и изучения других фазовых переходов, индуцируемых МЭ взаимодействием (эффекты № 2—8).

Для использования сегнетомагнетиков в практических целях желательны соединения с низкими потерями, малой электропроводностью, значительным магнитным моментом и МЭ восприимчивостью и достаточно высокими значениями температур электрического и магнитного переходов (выше комнатной температуры). В настоящее время нет сегнетомагнетика, удовлетворяющего всем этим требованиям, хотя в отдельных соединениях некоторые из перечисленных условий выполняются.

Приборы, использующие сегнетомагнитные кристаллы, можно разделить на три типа: 1) устройства, в которых используются СЭ или магнитные свойства в отдельности; 2) устройства, где СЭ и магнитные свойства используются одновременно, но без МЭ взаимодействия; 3) приборы, действие которых основано на МЭ эффектах. На первом типе приборов мы останавливаться не будем, поскольку использование СЭ кристаллов, а также магнитоупорядоченных кристаллов широко известно.

В обзоре¹⁵⁴ приведена подробная таблица возможных применений магнитоэлектрических кристаллов и содержится характеристика пятнадцати различных приборов в рабочем диапазоне от звуковых до оптических частот, в том числе модуляторов, фазовращателей, переключателей, вентилях, стабилизаторов и т. д. Остановимся лишь на некоторых из них.

Ко второму типу приборов относится фарадеевский фазовращатель, работающий в микроволновом диапазоне. Качество его работы определяется величиной $\epsilon' M_z / \epsilon''$, где M_z — компонента намагниченности в направлении распространения электромагнитных волн, ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости. Наблюдаемые малые значения M_z в сегнетоферромагнетиках могут не сказываться на качестве работы прибора при больших значениях диэлектрической проницаемости ϵ' . Такие ϵ' наблюдаются, например, в соединениях перовскита и в гетерофазных твердых растворах¹⁵⁵.

Представляется возможным использование сегнетомагнетиков в реверсивных транспорантах и оптических процессорах, принципы работы кото-

рых основаны на электрооптических и магнитооптических эффектах Керра, Погкельса, Фарадея и двойного лучепреломления.

Использование МЭ взаимодействия (приборы 3-го типа), например, переключения или модуляции электрической поляризации магнитным полем (эффект № 2) создает возможность получения магнитопереключаемого оптического прибора в видимой и ИК областях спектра. Принцип его работы заключается в изменении величины линейного двупреломления при изменении поляризации под действием магнитного поля. Величина магнитного поля, необходимого для переключения поляризации, может быть не очень большой, например, в Ni — I бораците она порядка нескольких килоэрстед. Для подобного переключения Р потребовались бы сильные электрические поля порядка нескольких кв/см, для создания которых необходимы образцы в виде тонких пластинок. При магнитном способ переключения электрической поляризации могут быть использованы массивные образцы. Как показывают оценки, магнитный способ переключения Р будет эффективен при значениях коэффициента поглощения $K < 10^2 \text{ см}^{-1}$ ¹⁵⁴. Необходимость низких значений коэффициентов поглощения является основной трудностью в реализации такого прибора. Значения коэффициента поглощения в борацитах и других сегнетоманитных соединениях с 3d переходными ионами в видимой области спектра порядка 10^4 — 10^5 см^{-1} . В ИК диапазоне и в более чистых образцах величина K может быть меньше.

Сегнетоманитные кристаллы могут также найти применение в качестве пленочных волноводов в интегральной оптике и волоконной технике связи.

Эффекты № 14—17 можно использовать для создания МЭ генераторов и усилителей спиновых волн с помощью переменного электрического поля или электрического тока, а эффект № 11 — для генерации новых типов связанных волн — сегнетоманитных. Возможно использование нелинейного МЭ взаимодействия, особенно сильно проявляющегося вблизи температур переходов, для создания МЭ нелинейного оптического прибора, производящего, например, удвоение частоты (эффект № 13).

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящий обзор свидетельствует о том, что в сегнетоманитниках в результате МЭ взаимодействий возникает ряд новых и интересных эффектов. Обнаружена взаимосвязь спонтанных электрического и магнитного моментов и влияние магнитного поля на электрический момент, а электрического поля — на намагниченность. Теоретически показано, что МЭ взаимодействие приводит к дополнительным фазовым переходам первого и второго родов в спиновой и СЭ подсистемах, к возбуждению спиновых волн переменным электрическим полем, а СЭ колебаний — магнитным полем, к существованию щели в спектре спиновых волн в отсутствие внешних полей. Большинство этих эффектов ждет своего экспериментального подтверждения.

В настоящее время опытные данные носят в основном качественный характер. Необходимы дальнейшие исследования величин МЭ постоянных и МЭ энергии в разных кристаллах. В отличие от магнитоэлектриков со слабыми индуцированными МЭ эффектами, в сегнетоманитных кристаллах существует сильный спонтанный МЭ эффект, проявляющийся вблизи температур фазовых переходов.

Поскольку МЭ взаимодействие наиболее сильно проявляется вблизи температур фазовых переходов, то для измерений и возможных практических применений предпочтительно использовать сегнетоманитники с близ-

кими значениями Θ_3 и Θ_M и достаточно четко выраженными магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами, т. е. ферро- или ферримагнетики с собственным СЭ упорядочением. Синтез таких сегнетомагнетиков делает перспективным их применение в технике.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград
Физико-технический институт низких температур АН УССР,
Харьков

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г. А., Аграновская А. И.— ЖЭТФ, 1958, т. 28, с. 1491.
2. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Попов С. Н., Исупов В. А.— ЖТФ, 1958, т. 28, с. 2152.
3. Smolensky G. A., Ioffe V. A.— In: Communications de Colloque International de Magnetism de Grenoble (France), 2—6 Juillet, 1958.— Comm. Nr. 71.
4. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Крайник Н. Н.— ФТТ, 1960, т. 2, с. 2982.
5. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Аграновская А. И.— Изв. АН СССР. Сер. физ. 1961, т. 25, с. 1333.
6. Боков В. А., Мыльникова И. Е., Смоленский Г. А.— ЖЭТФ, 1962, т. 42, с. 643.
7. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П.— Кристаллография, 1960, т. 5, с. 520.
8. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Крайник Н. Н.— ФТТ, 1960, т. 2, с. 2982.
9. Смоленский Г. А., Юдин В. М., Шер Е. С., Столыпин Ю. Е.— ЖЭТФ, 1962, т. 43, с. 877.
10. Киселев С. В., Озеров Р. П., Жданов Г. С.— ДАН СССР, 1962, т. 145, с. 1255.
11. Веневцев Ю. Н., Гагулин В. В., Любимов В. Н. Сегнетомагнетики: Обзор. М; НИИТЭХИМ, 1979.
12. Wendling E., Hoderberg R. V., Kühn R.— Kali und Steinsalz, 1972, Bd. 6, S. 1.
13. Honea R. M., Beck F. R.— Amer. Mineralogist, 1962, v. 47, p. 685.
14. Longo J., Ward R.— J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2816.
15. Gagulin V. V., Fadeeva N. N., Belous A. G., Sevastianova L. N., Titov A. V., Plotnikova M. V., Mitrofanov K. P., Zubova E. V., Soloviev S. P., Venevtsev Yu. M.— Phys. Stat. Sol. Ser. A, 1977, v. 44, p. 247.
16. Ismailzade I. H., Yakupov R. G., Melik-Shanazarova T. A.— Ibid., 1971, v. 6, p. K85.
17. Vertaut F., Forrat F., Fang P.— C.R. Ac. Sci., 1963, t. 256, p. 1958.
18. Боков В. А., Смоленский Г. А., Кижаев С. А., Мыльникова И. Е.— ФТТ, 1963, т. 5, с. 3607.
19. Исмайлзаде И. Г., Кижаев С. А.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 298.
20. Chappert J.— Phys. Lett., 1965, v. 18, p. 229.
21. Nemes R. J.— J. Phys. Ser. C, 1974, v. 7, p. 3840.
22. Ascher E., Rieder H., Schmid H., Stossel H.— J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 1404.
23. Башуров Л. Н., Зорин Р. В., Альшин Б. И., Ярмухамедов Ю. Н.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 279.
24. Miyashita Tadashi, Murakami Toshiaki— J. Phys. Soc. Japan., 1970, v. 29, p. 1092.
25. Гуфан Ю. М.— Письма ЖЭТФ, 1968, т. 8, с. 271.
26. Kevé E. T., Abrahams S. C., Berkstein J. L.— J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4928; 1970, v. 53, p. 3279.
27. Di Domenico M., Eibschutz M., Guggenheim H. J., Camibbellell J.— Sol. State Comm., 1969, v. 7, p. 1119.
28. Eibschutz M., Guggenheim H. J.— Sol. State Comm., 1968, v. 6, p. 737.
29. Holmes L., Eibschutz M., Guggenheim H. J.— Ibid., 1969, v. 7, p. 973.
30. Ryan J. F., Scott J. F.— Ibid., 1974, v. 14, p. 5.

31. Ismailzade I. H., Nesterenko N. I., Mirishli F. A.— In: Abstracts of the Communications of the Seventh Intern. Congress of Union of Crystallogr, Moscow, 1966.— P. A 207.
32. Newnham R. E., Kramer J. J., Schulze W. A., Cross L. E.— J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 6088.
33. Smolensky G. A., Vokov V. A.— Ibid., 1964, v. 5, p. 915.
34. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Недлин Г. М.— В кн. Сегнетоэлектрики. Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1968, С. 129.
35. Веневцев Ю. Н., Жданов Л. И., Рогинская Ю. Е., Томашпольский Ю. Я., Любимов В. Н., Шворнева Л. И., Митрофанов К. П., Висков А. С.— Ibid., с. 155.
36. Smolensky G. A., Vokov V. A., Isupov V. A., Krainik N. N., Nedlin G. M.— Helv. Phys. Acta, 1968, v. 41, p. 1187.
37. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н.— УФН, 1969, т. 97, с. 657.
38. Skinner S. M.— IEEE Trans. Parts, Mater., Packaging, 1970, v. PMP-6, p. 68.
39. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С.— Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики.— Л: Наука, 1971. С. 398.
40. Веневцев Ю. Н., Любимов В. Н.— В кн.: Титанат бария — М.: Наука, 1973, С. 140.
41. Schmid H.— In: Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals, London; New York; Paris, 1975, p. 121.
42. Aizu Keitsiro.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 754.
43. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Физматгиз, 1959.
44. Дзялошинский И. Е.— ЖЭТФ, 1959, т. 37, с. 881.
45. Батуров Л. Н., Альшин Б. И., Ярмухамедов Ю. Н.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2254.
46. Булаевский Л. Н., Файн В. М.— Письма ЖЭТФ, 1968, т. 8, с. 268.
47. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков — М.: Наука. 1973.— § 15.
48. Балкарей Ю. И., Никитов В. А.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 2089.
49. Мицек А. И., Смоленский Г. А.— ФТТ, 1962, т. 4, с. 3581.
50. Rado G. T.— Phys. Rev. Lett., 1961, v. 6, p. 609.
51. Englman R., Yatom H.— Phys. Rev., 1969, v. 187, p. 793; v. 188, p. 803.
52. Копчик В. А.— Кристаллография, 1960, т. 5, с. 7, 932.
53. Неронова Н. И., Белов Н. В.— ДАН СССР, 1959, т. 129, с. 556; Кристаллография, 1959, т. 4, с. 807.
54. Шувалов Л. А., Белов Н. В.— Кристаллография, 1962, т. 7, с. 192.
55. Шувалов Л. А.— Кристаллография, 1962, т. 7, с. 530.
56. Schmid H.— Intern. J. Magnet., 1973, v. 4, p. 337.
57. Любимов В. Н.— ФТТ, 1963, т. 5, с. 951; Кристаллография, 1963, т. 8, с. 699.
58. Копчик В. А.— Ibid., с. 319.
59. Любимов В. Н., Желудев И. С.— Ibid., с. 313.
60. Жаповес V., Shuvalov L. A.— Цит. в ⁴¹ сб.— Р. 215.
61. Ковалев О. В.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 961; Кристаллография, 1973, т. 18, с. 221.
62. Недлин Г. М.— ФТТ, 1962, т. 4, с. 3568.
63. Brown W. E., Hornreich R. M., Strikman S.— Phys. Rev., 1968, v. 168, p. 574.
64. Леванюк А. П., Санныков Д. Г.— УФН, 1974, т. 112, с. 561.
65. Holakowsky J.— Phys. Status Sol. Ser. B, 1973, v. 56, p. 615.
66. Смоленский Г. А.— ФТТ, 1962, т. 4, с. 1095.
67. Недлин Г. М.— Изв. АН СССР, Сер. физ., 1965, т. 29, с. 890.
68. Гуфан Ю. М., Ларин Е. С.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 463.
69. Rado G. T.— Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 2546.
70. Чупис И. Е.— В кн.: Физика твердого тела, Владивосток, 1972.— С. 1. Труды Международной конференции по магнетизму МКМ-73, 1973, М.: Наука, 1974, т. I (1), с. 354.
71. Вагуакhtar V. G., Chupis I. E.— Цит. в ⁴¹ сб.— Р. 57.
72. Чупис И. Е., Плюшко Н. Я.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 3444.
73. Чупис И. Е.— В кн. Некоторые вопросы физики тонких ферромагнитных пленок.— Владивосток, 1974,— С. 3.

74. Чупис И. Е.— ФНТ, 1976, т. 2, с. 762; 1975, т. 1, с. 183; 1981, т. 7, с. 203.
75. Ахиезер И. А., Спольник З. А.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 220.
76. Барьяхтар В. Г., Чупис И. Е.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 3242.
77. Барьяхтар В. Г., Чупис И. Е.— ФТТ, 1968, т. 10, с. 3547; УФЖ, 1972, т. 17, с. 652.
78. Bar'yakhtar V. G., Chupis I. E.— Intern. J. Magnet., 1974, v. 5, p. 337.
79. Бакай А. С., Чупис И. Е.— ФНТ, 1977, т. 3, с. 1153.
80. Чупис И. Е.— ФНТ, 1976, т. 2, с. 622.
81. Ахиезер И. А., Ахиезер И. А.— ЖЭТФ, 1970, т. 39, с. 1009.
82. Давыдов Л. Н., Спольник З. А.— УФЖ, 1973, т. 18, с. 1368.
83. Хабахпашев М. А.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 238.
84. Савченко М. А., Хабахпашев М. А.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 39.
85. Туров Е. А., Шавров В. Г.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 217.
86. Шавров В. Г.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 328.
87. Чупис И. Е., Александрова Н. Я.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 3166.
88. Плюшко Н. Я., Чупис И. Е.— УФЖ, 1974, т. 19, с. 826.
89. Савченко М. А., Хабахпашев М. А.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 2699.
90. Ахиезер И. А., Давыдов Л. Н.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 3171.
91. Давыдов Л. Н., Спольник З. А.— В кн.: Проблемы ядерной физики и космических лучей.— Киев: Наукова думка, 1974,— В 1, с. 82.
92. Чупис И. Е., Плюшко Н. Я.— ФТТ, 1971, т. 13, с. 2522.
93. Савченко М. А., Хабахпашев М. А.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 1845.
94. Чупис И. Е.— ФНТ, 1980, т. 6, с. 771.
95. Ахиезер И. А., Давыдов Л. Н.— УФЖ, 1970, т. 15, с. 1747; Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 380.
96. Чупис И. Е., Савченко В. Н.— Цит. в ⁷³ сб.— С. 93.
97. Чупис И. Е., Александрова Н. Я.— УФЖ, 1982, т. 27, с. 300.
98. Ахиезер И. А., Давыдов Л. Н.— ФТТ, 1971, т. 13, с. 1795.
99. Никитов В. А.— Тр. МФТИ Сер. «Радиотехника и электроника», 1975, № 9, с. 118.
100. Ахиезер И. А., Барьяхтар В. Г., Пелетминский С. В. Спиновые волны.— М.: Наука, 1967.— § 14.
101. Астров Д. Н.— ЖЭТФ, 1961, т. 40, с. 1035.
102. Rado G. T., Folen V. J.— Phys. Rev. Lett., 1961, v. 7, p. 310.
103. Shtrikman S., Treves D.— Phys. Rev., 1963, v. 130, p. 986.
104. Schmid H., Riederer H., Ascher A.— Sol. State Comm., 1965, v. 3, p. 327.
105. Heinrich B., Zitkova J., Kaszner J.— Phys. Stat. Sol., 1968, v. 26, p. 443.
106. Ковалев О. В.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 307.
107. Шмид Г.— В кн.: Рост кристаллов, М.: Наука, 1967,— Т. 7, с. 32.
108. Желудев И. С., Перекалина Т. М., Смирновская Е. М., Фонтон С. С., Ярмухамедов Ю. М.— Письма ЖЭТФ, 1974, т. 20, с. 289.
109. Wartburg W.— Phys. Stat. Sol. (a), 1974, v. 21, p. 557.
110. Schäfer W., Will G.— Ibid., 1975, v. 28, p. 211.
111. Плахтий В. П., Ковалев А. В., Бедризова М. Н., Голосовский М. В., Андреева Г. Т.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 2030.
112. Батуров Л. Н., Альшин Б. И.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 3.
113. Rivera J. P., Schmid H., Moret J. M., Bill H.— Intern. J. Magnet., 1974, v. 6, p. 211.
114. Naida Minetaka, Kohn Kay, Kobayashi Jinzo.— J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 39, p. 1625.
115. Батуров Л. Н., Альшин Б. И., Зорин Р. В.— В кн.: Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений, Харьков, 1979.— С. 165.
116. Дрождин С. Н., Бочков Б. Г., Гаврилова Н. Д., Попова Т. В., Коцник В. А., Новик В. К.— Кристаллография, 1975, т. 20, с. 854.
117. Schmid H.— Phys. Stat. Sol., 1970, v. 37, p. 209.
118. Батуров Л. Н., Альшин Б. И., Астров Д. Н.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 916.
119. Альшин Б. И., Астров Д. Н., Батуров Л. Н., Зорин Р. В.— Тр. ВНИИФРИ, 1975, Вып. 21/51, с. 75.
120. Батуров Л. Н., Зорин Р. В., Альшин Б. И., Бугаков В. И.— ФТТ, 1981, т. 23, с. 908.

121. Venturini E. L., Morgenthaler F. R.— In: Proceedings of 20th Conference on Magnetism and Magnetic Material. San Francisco, 1974.— AIP Conf. Proc. № 24, 1975, v. 24, p. 168.
122. De Jongh L. J., Miedema A. R.— Adv. Phys., 1974, v. 23, p. 1.
123. Dvořák V., Fousek J.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1980, v. 61, p. 99.
124. Samara G. A., Richards P. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 5073.
125. Samara G. A., Scott J. F.— Sol. State Comm., 1977, v. 21, p. 167.
126. Fox D. L., Tilley D. R., Scott J. F., Guggenheim H. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 21, p. 2926.
127. Чупис И. Е.— В кн.: Тезисы доклада на XXI Всесоюзном совещании по физике низких температур, Харьков, 1980.— Ч. II, с. 173.
128. Cox D. E., Shapiro S. M., Cowley R. A., Eibschütz J. M., Guggenheim M. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 5754.
129. Альшин Б. И., Зорин Р. В., Дробышев Л. А., Степанищев С. В.— Кристаллография, 1972, т. 17, с. 562.
130. Альшин Б. И., Астров Д. Н., Батуров Л. Н.— Письма ЖЭТФ, 1975, т. 22, с. 444.
131. Альшин Б. И., Астров Д. Н., Батуров Л. Н., Зорин Р. В.— Тр. ВНИИФТРИ, 1975, вып. 21(51), с. 86.
132. Альшин Б. И., Астров Д. Н., Батуров Л. Н., Зорин Р. В.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 400.
133. Склярский В. В., Романов В. П., Лукашевич И. И., Филиппов Н. И., Веневцев Ю. Н., Висков А. С.— В кн.: Тезисы докладов на 14-м Всесоюзном совещании по физике низких температур, Харьков, 1967.— С. 97.
134. Альшин Б. И. Автореферат канд. диссертации.— Л., 1970.
135. Астров Д. Н., Альшин Б. И., Зорин Р. В., Дробышев Л. А.— ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 2122.
136. Перекалина Т. М., Сидненко Е. В., Черкезян С. Л., Смирновская Е. М., Махоткин В. Е.— ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 2328.
137. Teague J. R., Gerson R., James W. J.— Sol. State Comm., 1970, v. 8, p. 1073.
138. Рогинская Ю. Е., Томашпольский Ю. Я., Веневцев Ю. Н., Петров В. М., Жданов Г. С.— ЖЭТФ, 1966, т. 50, с. 69.
139. Крайник Н. Н., Хучуа Н. П., Жданова В. В.— In: Proc. of Intern. Meeting on Ferroelectric.— Prague, 1966.— V. 1, p. 377.
140. Плотникова М. В., Митрофанов К. П., Шпинель В. С., Веневцев Ю. Н.— В кн.: Титанат бария, М.: Наука, 1973, с. 156.
141. Ismailzade I. H., Yakupov R. G.— Phys. Stat. Sol. Ser. (a), 1975, v. 32, p. K161.
142. Ismailzade I. H., Yakupov R. G.— Ibid., 1974, v. 22, p. K163.
143. Ismailzade I. H., Yakupov R. G., Melik-Shanazarova T. A.— Ibid. 1971, v. 8, p. K63.
144. Рогинская Ю. Е., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С.— ЖЭТФ, 1965, т. 43, с. 1224; Изв. АН СССР. Сер. физ., 1965, т. 29, с. 1022.
145. Томашпольский Ю. Я., Веневцев Ю. Н.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 3126.
146. Kaczmarek W., Polomska M., Pajak Z.— Phys. Lett. Ser. A, 1974, v. 47, p. 227.
147. Томашпольский Ю. Я., Веневцев Ю. Н., Антонов Т. Н.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 367.
148. Ismailzade I. H., Ismailov R. M.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1980, v. 59, p. K191.
149. Van den Boomgaard J., Born R. A. J. A.— J. Mater. Sci., 1978, v. 13, p. 1538.
150. Cox D. E.— Intern. J. Magnet., 1974, v. 6, p. 67.
151. O'Dell T. H.— Ibid., 1973, v. 4, p. 239.
152. Rado G. T.— Sol. State Comm., 1970, v. 8, p. 1349.
153. Holmes L. M.— Intern. J. Magnet., 1974, v. 6, p. 111.
154. Wood V. E., Austin A. E.— Ibid., 1974, v. 5, p. 303.
155. Leibler K., Isupov V. A., Bielska-Landowska H.— Acta Phys. Polon. Ser. A, 1971, v. 40, p. 815.
156. Janes D. L., Bodnar R. E., Taylor A. L.— J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 1452.
157. Shoichiro Nomura, Hitoshi Takabayashi, Takehilo

- Nakagawa — Japan. J. Appl. Phys., 1968, v. 7, p. 600.
158. Deverin J. A.— Ferroelectrics, 1978, v. 19, p. 9.
159. Sultanov G. D., Mirishli F. A., Ismailzade I. H.— Ferroelectrics, 1973, v. 5, p. 197.
160. Glass A. M., Lines M. E., Eibschutz J. M., Hsu F. S. L., Guggenheim H. J.— Comment. Phys., 1977, v. 2, p. 103.
161. Fisher R. A., Hornung E. W., Brodale G. E., Giangue W. F.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1295.
162. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen. Neue Serie, Tl. 6, III, 1970, Bd. 4, S. 22.