

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

КОЛОДЯЖНА Марина Павлівна

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

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків - 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі магнітних і пружних властивостей твердих тіл Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

**Науковий керівник:**

кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Звягіна Галина Анатоліївна**,  
Фізико-технічний інститут низьких температур  
імені Б. І. Веркіна Національної академії  
наук України,  
старший науковий співробітник відділу  
магнітних і пружних властивостей твердих тіл

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Пашкевич Юрій Георгійович**,  
Донецький фізико-технічний інститут  
імені О. О. Галкіна НАН України, (м. Київ)  
завідувач відділу теорії динамічних  
властивостей складних систем.

кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Шипкова Ірина Геннадіївна**  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут» МОН  
України,  
старший науковий співробітник кафедри фізики  
металів та напівпровідників

Захист відбудеться «22» листопада 2020 р. о 15:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «24» червня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



О. І. Юзефович

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

До класу мультифероїків відноситься сімейство рідкісноземельних (РЗ) фероборатів  $RFe_3(BO_3)_4$ , (де  $R=La, Nd, Sm-Ho, Y$ ). Дослідження фероборатів, як і багатьох інших сполук, що містять перехідні 4f і 3d елементи, пов'язане з можливістю їх використання як робочих матеріалів у лазерній та обчислювальній техніці, прикладній магнітооптиці, магнітоакустиці. Значний магнітоелектричний ефект, який був виявлений в рідкісноземельних боратах, може знайти використання при розробці магнітоелектричних перетворювачів, елементів енергонезалежної пам'яті. Дослідження фізичних властивостей РЗ фероборатів сприяє з'ясуванню ключових питань фізики твердого тіла: природи кристалічного поля, магнітопружної та магнітоелектричної взаємодії, магнітної анізотропії, механізмів фазових переходів в f - d системах.

Актуальним є й дослідження пружних властивостей фероборатів. До цього часу систематичні дані про пружні та п'єзоелектричні константи кристалів  $RFe_3(BO_3)_4$  були представлені в літературі дуже скудно. До того ж, не менш важливими представляються дослідження поведінки пружних характеристик цих сполук поблизу магнітних фазових переходів, оскільки їх результати необхідні для розуміння природи мультифероелектричних ефектів в РЗ фероборатах. Особливий інтерес представляють також і п'єзомагнітоелектричний та магнітодіелектричний (магнітоємність) ефекти, що спостерігалися в кристалах цього класу.

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

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

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

Приналежність  $\text{LiCoPO}_4$  до орторомбічної сингонії на даний момент потребує уточнення. Наявність слабого феромагнетизму, виявленого при дослідженні магнітних властивостей  $\text{LiCoPO}_4$ , може свідчити про невідповідність реальної структури кристалу групі *R3m*. Якщо реальна група симетрії кристалу не містить центру інверсії, то в ньому допускається існування п'єзоелектричного ефекту. У зв'язку з цим, вивчення п'єзо- та п'єзوماгнітоелектричних властивостей можуть допомогти дати відповідь на питання про реальну кристалічну структуру сполуки.

Таким чином, дослідження п'єзоелектричних, п'єзوماгнітоелектричних, магнітопружних та пружних характеристик ряду кристалів, що належать до сімейств рідкісноземельних фероборатів ( $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ) та олівінів ( $\text{LiCoPO}_4$ ) мають важливе значення як для фундаментальної фізики, так і для їх можливого прикладного використання, що вказує на **актуальність** теми дисертаційної роботи.

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

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

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

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

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

1. Дослідити та проаналізувати особливості низькотемпературної поведінки швидкості та поглинання звуку, зокрема поблизу спонтанних та індукованих зовнішнім магнітним полем фазових переходів (ФП), в феробораті бінарного складу  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ .
2. Дослідити пружні, п'єзоелектричні та п'єзوماгнітоелектричні властивості  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при низьких температурах.
3. Провести експерименти з акустоелектричної трансформації (АЕТ) в монокристалі  $\text{LiCoPO}_4$ , націлені на виявлення лінійного п'єзوماгнітоелектричного ефекту в антиферомагнетиках.

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

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в наступному:

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

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

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

**Вперше** експериментально виявлено лінійний п'єзомагнітоелектричний ефект в антиферромагнетиках. Його зареєстровано в монокристалі  $\text{LiCoPO}_4$  за допомогою методики акустoeлектричної трансформації. Ефект був передбачений теоретично більш, ніж півсторіччя тому, але всі попередні спроби експериментального підтвердження його існування, зокрема і в  $\text{LiCoPO}_4$ , до цього часу були безуспішними.

В парамагнітній фазі монокристала  $\text{LiCoPO}_4$  **виявлено** п'єзоелектричний ефект, заборонений операціями симетрії, які визначені на сьогодні для цього кристала. Виходячи з анізотропії виявленої п'єзоелектричної властивості зроблено висновок, що кристал належить до одного з піроелектричних класів -  $C_{2v}$  або  $C_2$ .

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

$\text{LiCoPO}_4$  вказують на перспективність прикладного використання досліджуваних кристалів.

**Особистий внесок здобувача.** Результати досліджень дисертаційної роботи, опубліковані в статтях [1-4 ], були отримані автором особисто або за його безпосередньої участі. Дисертант приймала активну участь в підготовці зразків для досліджень, проведенні експериментів, обробці експериментальних даних. Аналіз отриманих результатів та їх інтерпретація, написання статей здійснювалося спільно з керівником та співавторами. Основні результати було представлено особисто здобувачем у вигляді доповідей на наукових семінарах, радах та конференціях. Таким чином, особистий внесок дисертанта є **визначальним**.

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

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

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

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

## ЗАГАЛЬНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В анотації представлено основні результати досліджень з зазначенням їх наукової новизни, наведено ключові слова, а також список публікацій здобувача за темою дисертації.

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

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

У підрозділі 1.1 дається визначення магнітоелектричного ефекту, розглянуто етапи розвитку теоретичних уявлень про його механізми, а також основні результати щодо пошуку та синтезу магнітоелектричних матеріалів. Пояснено поняття «мультифероїки», до яких, зокрема, належать досліджені в дисертаційній роботі сполуки.

У підрозділі 1.2 розглянуто особливості кристалічної структури рідкісноземельних фероборатів  $RFe_3(BO_3)_4$ , ( $R=La, Nd, Sm-Ho$  та  $Y$ ). Представлено дані про магнітні, магнітоелектричні та п'єзомагнітоелектричні властивості кристалів сімейства. Наведено відомості про магнітопружні властивості фероборатів з одним типом рідкісноземельного іону, а також бінарних сполук ряду  $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ .

У підрозділі 1.3 наведено відомості про монокристал  $LiCoPO_4$ , що належить до літєвих ортофосфатів сімейства олівінів  $LiMPO_4$  ( $M - Co, Ni, Mn, Fe$ ), його кристалічну структуру та особливості магнітних і магнітоелектричних властивостей.

Другий розділ дисертації «Методика експерименту» присвячено огляду експериментального обладнання, що використовувалося в ході проведення експериментів, методів дослідження пружних, магнітопружних, п'єзоелектричних та п'єзомагнітоелектричних властивостей твердих тіл.

У підрозділі 2.1 описано методику одночасного вимірювання відносних змін швидкості та поглинання звуку в кристалах.

Підрозділ 2.2 присвячено опису «ноніусної» методики вимірювання і розрахунку абсолютних значень швидкості звуку в монокристалічних зразках.

У підрозділі 2.3 розглянуто метод нерезонансної акустоелектричної трансформації, за допомогою якого було проведено дослідження п'єзоелектричного та п'єзомагнітоелектричного ефектів в кристалах  $SmFe_3(BO_3)_4$  та  $LiCoPO_4$ .

У підрозділі 2.4 наведено огляд низькотемпературної частини експериментальної установки, описано конструкцію кріостату.

**Підрозділ 2.5** присвячено опису процедури підготовки зразків досліджуваних монокристалів для проведення акустичних експериментів.

У **третьому розділі «Магнітопружні властивості фероборату  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ »** досліджено пружні та магнітопружні характеристики фероборату бінарного складу  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$  при низьких температурах. Цей кристал відноситься до ряду бінарних фероборатів  $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ , які одночасно містять РЗ іони, що стабілізують легковісну (ЛВ) та легкоплощинну (ЛП) магнітні конфігурації – іони Dy і Nd відповідно. В досліджуваній сполуці очікувалася можливість реалізації спонтанних та індукованих магнітним полем орієнтаційних ФП між ЛВ і ЛП станами.

**Підрозділ 3.1** присвячено вимірюванню абсолютних значень швидкості звуку, розрахунку модулів пружності та п'єзоелектричного модуля  $e_{11}$  у кристалі  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ . Результати вимірювань та розрахунків представлені в Таблиці 1 і Таблиці 2.

Таблиця 1

*Швидкість звуку ( $10^5$  см/с) в феробораті  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ ,  $T=77$  К.*

*Точність вимірювань швидкостей повздовжніх хвиль  $\pm 0,3$  %, поперечних -  $\pm 1,5$ %.*

| $q  $ | [001] |      | [100] | [010] |      |     |
|-------|-------|------|-------|-------|------|-----|
| мода  | L     | T    | L     | QL    | QT   | T   |
| $s$   | 6,7   | 3,29 | 8.31  | 8.09  | 3.17 | 4.1 |

Таблиця 2

*Модулі пружності (ГПа) та п'єзоелектричний модуль (Кл / м<sup>2</sup>) фероборату  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$*

| Модулі пружності, п'єзомодуль | $C_{11}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{12}$ | $C_{14}$ | $e_{11}$      |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------|
|                               | 290.9    | 202.01   | 48.7     | 178.26   | 28.81    | $1.5 \pm 0.3$ |

У **підрозділі 3.2** Проаналізовано поведінку акустичних характеристик та намагніченості  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$  поблизу фазових переходів у магнітній підсистемі кристалу.

Виявлено, що в досліджуваній сполуці нижче температури Нееля реалізується послідовність двох спонтанних магнітних фазових перетворень. Критичні температури переходів -  $T_{CR1} \approx 8$  К та  $T_{CR2} \approx 6$  К, (Рис. 1).

Це означає, що перебудова магнітної структури в ньому може відбуватися за сценарієм, подібним запропонованому в роботі [G.A. Zvyagina, et al, Low Temp. Phys. **36**, 279 (2010)] для спорідненої сполуки  $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ . Нижче  $T_N$  система впорядковується у колінеарну антиферомагнітну структуру з анізотропією типу ЛП, потім в інтервалі  $T_{CR2} \leq T \leq T_{CR1}$  виникає проміжна (слабонеколінеарна [A.A. Demidov, et al., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **141**, 294 (2012)]) фаза, а низькотемпературна фаза (при  $T \leq T_{CR2}$ ) - швидше за все, є легковісною. Показано



також, що в низькотемпературній фазі в магнітному полі  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c} \parallel C_3$  послідовно реалізуються два спін-орієнтаційних ФП в полях, відповідно,  $H_{CR1}$  та  $H_{CR2}$ , (Рис. 2). У проміжній фазі спостерігається тільки один ФП.

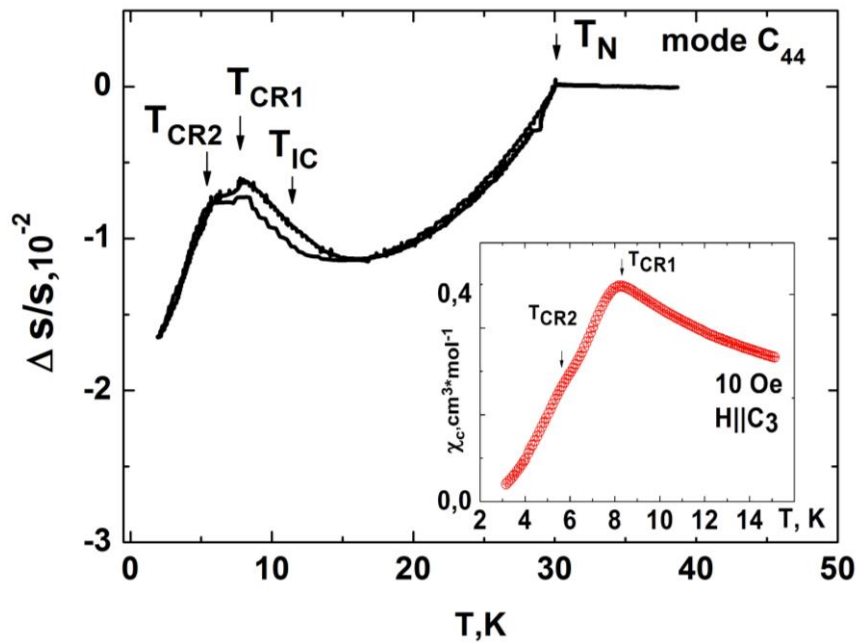


Рис. 1 Температурні залежності акустичної  $C_{44}$  моди кристала  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ . Вставка: температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi_c$  поблизу спін-реорієнтаційних фазових перетворень.

Для підтвердження висновку про те, що зареєстровані аномалії в акустичних характеристиках відповідають магнітним ФП, були зроблені виміри намагніченості та магнітної сприйнятливості<sup>1</sup> кристалу. Добра кореляція значень критичних температур та магнітних полів ФП, визначених із акустичних та магнітних досліджень, безумовно свідчить про магнітну природу спостережених аномалій у швидкості звуку, (Рис. 1(вставка), Рис.2).

У підрозділі також наведено аргументи на користь реалізації в кристалі спонтанного переходу від колінеарної легкоплощинної конфігурації до неспівмірної (спіральної) структури. З цим переходом ми асоціюємо аномальне зростання швидкості акустичних мод зі зменшенням температури (особливість при  $T_{IC}$ , Рис. 1), яке передуює спіновій переорієнтації при  $T_{CR1} \approx 8$  К. Аномалія при  $T_{IC}$  супроводжується температурним гістерезисом і характеризує це перетворення як ФП першого роду. Аналогічна поведінка пружних мод спостерігалася в «чистому»  $NdFe_3(BO_3)_4$ , де наявність переходу від колінеарної до неспівмірної структури в цьому температурному інтервалі підтверджена нейтронними даними. У досліджуваному кристалі досить високий вміст неодиму, і тому, при температурах вище точки спінової переорієнтації ЛП  $\rightarrow$  ЛВ, перехід з колінеарної ЛП магнітної структури в спіральну цілком можливий.

<sup>1</sup> Магнітні характеристики кристалу  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$  досліджувалися за допомогою СКВІД-магнітометру MPMS-XL5 (центр колективного користування ФТІНТ НАН України).

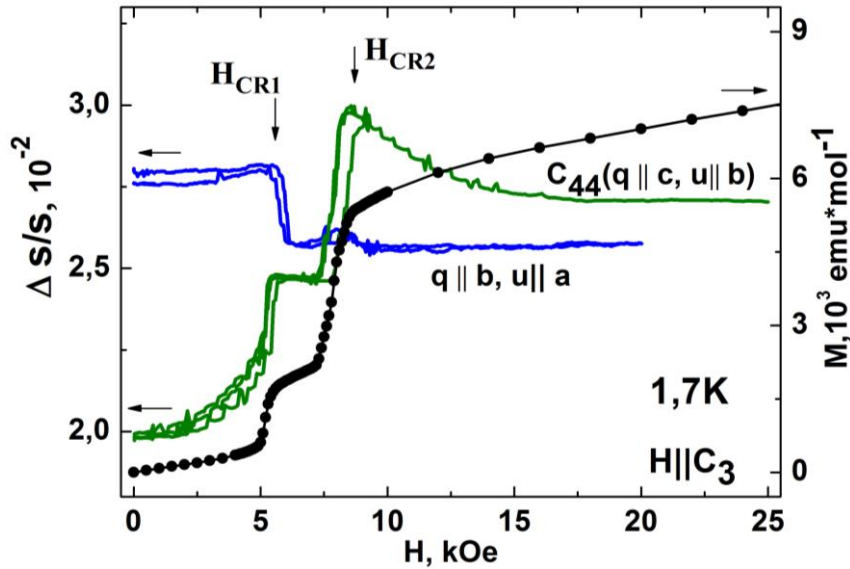
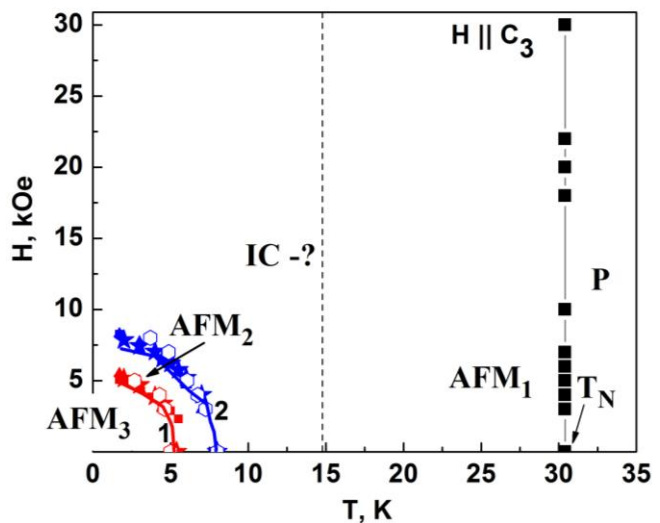


Рис.2 Магнітопольові залежності швидкості акустичних мод  $C_{44}$  та  $q \parallel b, u \parallel a$  ( $T = 1,7 K$ ) та намагніченості ( $T = 2 K$ ) кристалу  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ ,  $H \parallel C_3$ .

За результатами проведених досліджень акустичних та магнітних характеристик було побудовано низькотемпературний фрагмент фазової  $H-T$  діаграми ( $H \parallel C_3$ ) фероборату  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ . Фазова діаграма містить декілька ліній фазових перетворень і, відповідно, - магнітних фаз, (Рис. 3). Така складна структура  $H-T$  діаграми характеризує досліджений кристал як багатопідгратковий антиферомагнетик.

Висока чутливість пружних модулів кристалу  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$  до ФІІ суто магнітної природи - як спонтанних (Рис. 1) (при зміні температури), так й індукованих зовнішнім магнітним полем (Рис. 2), вказує на істотний магнітопружний зв'язок в сполуці.

Рис. 3 Низькотемпературний фрагмент фазової  $H-T$  діаграми кристалу  $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ , ( $H \parallel C_3$ ). Область можливого існування неспівмірної спіральної фази (IC) позначена пунктиром. Лінії 1, 2 позначають межі магнітних фаз.



Основні результати розділу опубліковано в роботах [1, 5 - 7].

**Четвертий розділ «П'єзомагнітоелектричні та магнітопружні ефекти в мультиферроїку  $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$ »** присвячено дослідженню магнітопружних, магнітоелектричних та п'єзомагнітоелектричних ефектів в самарієвому феробораті.

У підрозділі 4.1 описано магнітоелектричний, магнітодіелектричний та п'єзомагнітоелектричний (ПМЕ) ефекти, що реалізуються в легкоплощинних фазах РЗ фероборатів. Причина їх виникнення пов'язана з надто низькою анізотропією в базисній площині. Внаслідок цього виникає, по-перше, значна «електрична сприйнятливність обертання», тобто аномально сильний вплив електричного поля на орієнтацію вектора антиферомагнетизму в базисній площині. По-друге — значна «деформаційна сприйнятливність обертання» — сильна залежність орієнтаційного стану спінової системи від деформації. В результаті в магнітовпорядкованій ЛП фазі фероборатів спостерігаються як високі значення магнітоелектричної поляризації та значний магнітодіелектричний ефект, так і суттєве перенормування тензора п'єзоелектричних модулів (т.зв. п'єзомагнітоелектричний ефект), а також поява його нових тензорних компонент, які були відсутні в парафазі. У підрозділі 4.2 наведено феноменологічний опис спін-залежних явищ в легкоплощинних фазах РЗ фероборатів.

**Підрозділ 4.3** присвячено дослідженню п'єзоелектричних ефектів в  $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$  у «неп'єзоактивній» конфігурації, що не допускає, з погляду симетрії, появи п'єзовідгуку в парамагнітному стані.

Введено поняття п'єзоактивних та «неп'єзоактивних» конфігурацій: п'єзоактивна конфігурація – це такий набір орієнтацій зовнішніх (та внутрішніх) полів, для якого відповідні компоненти п'єзоелектричного тензора  $e_{ij} \neq 0$ . Доречі, для кристалічного класу 32, до якого відносяться РЗ фероборати, п'єзоактивними будуть конфігурації  $(E_x, u_{xx})$  та  $(E_y, u_{xy})$  (тут -  $u_{xx}$  та  $u_{xy}$  - деформації, які призводять до появи  $E_x$  та  $E_y$  компонент електричного поля відповідно). «Неп'єзоактивною» буде конфігурація  $(E_y, u_{yy})$ , оскільки така комбінація не сумісна з симетрією  $C_2$ , тому  $e_{22} = 0$ , і деформація  $u_{yy}$  не породжує електричне поле  $E_y$ .

Розглянуто механізми виникнення п'єзо ефекту в «неп'єзоактивній» конфігурації, та дано їх феноменологічну інтерпретацію.

Представлено результати досліджень, в яких експериментально виявлено існування п'єзовідгуку в «неп'єзоактивній» конфігурації в  $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$ . П'єзовідгук спостерігався як в парафазі, так і в магнітовпорядкованому стані сполуки, (Рис. 4).

Наведено аргументи на користь того, що зареєстрований у парамагнітному стані в  $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$  п'єзовідгук пов'язаний з поверхневим п'єзоелектричним ефектом. Оцінено інтенсивність ефекту ( $e_{yy} \approx 0,14$  Кл/м<sup>2</sup>), яка виявилася на порядок меншою, ніж інтенсивність об'ємного п'єзоелектричного ефекту ( $e_{11} \approx 1,4$  Кл/м<sup>2</sup>), (Рис. 4).

П'єзовідгук, який спостерігався у магнітовпорядкованому стані, обумовлено вкладом від двох ефектів: п'єзомагнітоелектричного, що полягає в спільній дії магнітоелектричного й магнітопружного механізмів, та поверхневого п'єзо ефекту.

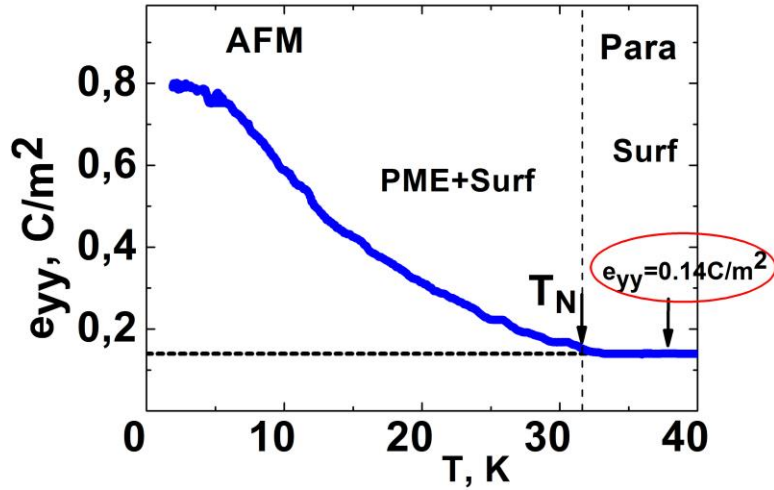


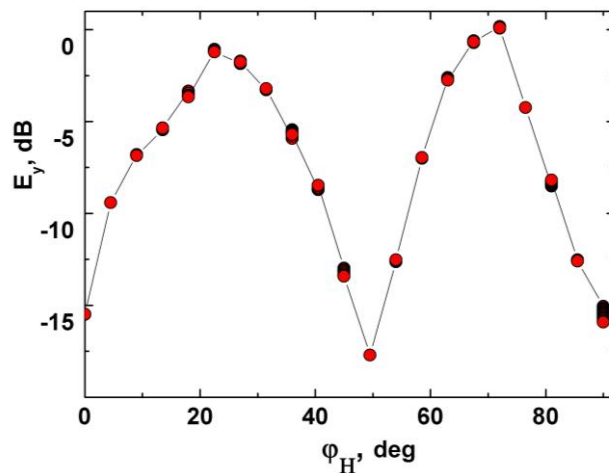
Рис.4 Температурна залежність п'єзовідгуку в  $SmFe_3(BO_3)_4$ , зареєстрованого в «неп'єзоактивній» конфігурації при оптимальному значенні  $\varphi_H = \pi/4$  та  $H = 1.4$  Тл, що забезпечують максимальну амплітуду відгуку в АФМ фазі.

Показано, що залежність п'єзомагнітоелектричного внеску в п'єзомодуль від орієнтації зовнішнього магнітного поля може бути описана виразом:

$$e_{22}^{eff} \sim -\frac{ab \sin 4\varphi_H}{H^2}, \quad (1)$$

тут  $\varphi_H$  — кут між вектором магнітного поля й віссю  $x$ ,  $a$  та  $b$ - константи магнітоелектричного та магнітопружного зв'язків відповідно. Тобто, залежність ефективного п'єзомодулю підпорядковується синусоїдальному закону. Максимуми функції відповідають значенням  $\varphi_H \approx (2n+1)(\pi/8)$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). На Рис.5 представлено поведінку амплітуди п'єзовідгуку  $E_y$  в «неп'єзоактивній» конфігурації ( $E_y, u_{yy}$ ) в залежності від  $\varphi_H$  при  $T = 1,7$  К, яка практично повністю відповідає співвідношенню (1) — амплітуда змінюється з періодом, близьким до  $\pi/4$ .

Рис. 5 Залежність амплітуди п'єзовідгуку  $E_y$  в «неп'єзоактивній» конфігурації від орієнтації магнітного поля ( $H = 1,2$  Т) в базисній площині кристалу  $SmFe_3(BO_3)_4$ .



Крім того, було проведено дослідження поведінки швидкості звуку в  $SmFe_3(BO_3)_4$ . Температурна поведінка відносних змін швидкості  $\Delta s/s$  визначається двома протилежноріючими факторами — зростанням швидкості за рахунок

перенормування п'єзоелектричного модуля в магнітопорядкованій фазі та її зменшенням внаслідок магнітопружності.

Феноменологічний аналіз показав, що в «неп'єзоактивній» конфігурації залежність магнітопружного внеску в швидкість від магнітного поля описується наступним виразом:

$$\frac{\Delta s}{s} \sim - \frac{b^2 \sin^2 2\varphi_H}{H^2 + \frac{4\pi a^2}{\varepsilon_{\perp}} \cos^2 2\varphi_H} \cdot \frac{1}{2\rho s_{Ly}^2} \quad (2)$$

З формул (1) (2) випливає, що, при певному значенні кута  $\varphi_H = \pi/4$ , внесок за рахунок перенормування п'єзоелектричного модуля дорівнюється нулю, а залежність швидкості визначається тільки магнітопружною взаємодією.

Експериментальні магнітопольові залежності змін швидкості звуку в «неп'єзоактивній» конфігурації ( $E_y, u_{yy}$ ) наведені на Рис. 6. Зі вставки на рисунку видно, що високопольове крило залежності  $\Delta s/s$  у випадку  $\varphi_H = \pi/4$  практично пропорційне  $H^{-2}$ . Використовуючи відомі з літератури значення  $\rho s_{Ly}^2 = 327$  ГПа та  $\chi \approx 5,4 \cdot 10^{-4}$ , з нахилу лінійної апроксимації можна оцінити константу магнітопружного зв'язку  $b \approx 1,45 \cdot 10^7$  Дж/м<sup>3</sup>. Це значення близьке до відповідного коефіцієнту, отриманого для  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  у «п'єзоактивній» конфігурації ( $b \approx 1,7 \cdot 10^7$  Дж/м<sup>3</sup>) [Т.Н. Gaydamak, et al, Phys. Rev. B **92**, 214428 (2015)].

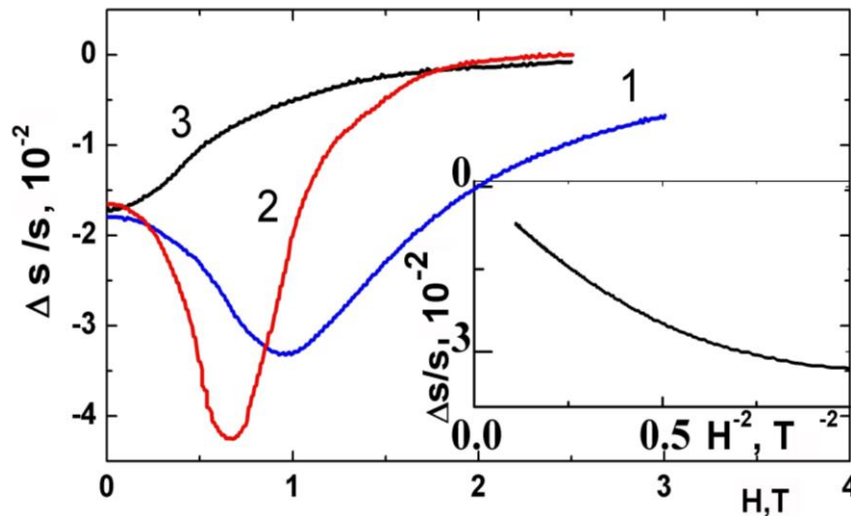


Рис. 6 Магнітопольові зміни швидкості звуку ( $T = 1,7$  К) поляризації  $u_{yy}$ : 1 –  $\varphi_H = \pi/4$ , 2 –  $\varphi_H = \pi/2$ , 3 –  $\varphi_H = 0$ . Вставка – залежність  $\Delta s/s(H^{-2})$  при збудженні  $u_{yy}$  та  $\varphi_H = \pi/4$ .

Варто зазначити, що всі наведені вище результати відносяться, в основному, до монодоменованого спін-флоп стану, який реалізується в полях  $H > 1 - 1,5$  Тл.

Основні результати розділу опубліковано в роботах [4, 8, 9, 13, 15].

У п'ятому розділі «П'єзоелектричний та п'єзомагнітоелектричний ефекти в  $\text{LiCoPO}_4$ » досліджено п'єзомагнітоелектричні ефекти та п'єзоелектричні характеристики кристалу  $\text{LiCoPO}_4$ .

**Підрозділ 5.1** наведено короткий опис особливостей проведення експериментів з акустоелектричної трансформації у кристалі  $\text{LiCoPO}_4$ .

**Підрозділ 5.2** посвячено експериментальному пошуку п'єзомагнітоелектричного ефекту в  $\text{LiCoPO}_4$ .

В результаті досліджень з акустоелектричної трансформації в кристалі, вперше експериментально виявлено лінійний п'єзомагнітоелектричний ефект в  $\text{LiCoPO}_4$ , існування якого в антиферомагнетиках, і в  $\text{LiCoPO}_4$  в тому числі, було теоретично передбачено більш, ніж півсторіччя тому (G. T. Rado, Phys. Rev. **128**, 2546, 1962). ПМЕ - це п'єзоелектричний ефект, викликаний присутністю постійного магнітного поля  $H$ , або п'єзомагнетизм, стимульований постійним електричним полем  $E$ , або ж деформаційно-залежне перенормування лінійного магнітоелектричного ефекту. Ефект відповідає енергії  $\varepsilon_{imkl} E_i H_m u_{kl}$ . Стимульована деформацією магнітоелектрична поляризація описується виразом  $P_i = \varepsilon_{imkl} H_m u_{kl}$ , де комбінація  $\varepsilon_{imkl} H_m$  грає роль ефективного п'єзоелектричного модуля  $e_{ikl}^{eff}(H)$ .

В проведених експериментах ПМЕ проявляється в вигляді п'єзовідгуку на пружну деформацію, що росте лінійно зі збільшенням магнітного поля (Рис. 7 а). Температурна залежність компоненти п'єзомагнітоелектричного тензору, вигляд якої нагадує температурну залежність антиферомагнітного параметра порядку, показує, що ПМЕ існує тільки в магнітовпорядкованому стані кристала (Рис. 7 б).

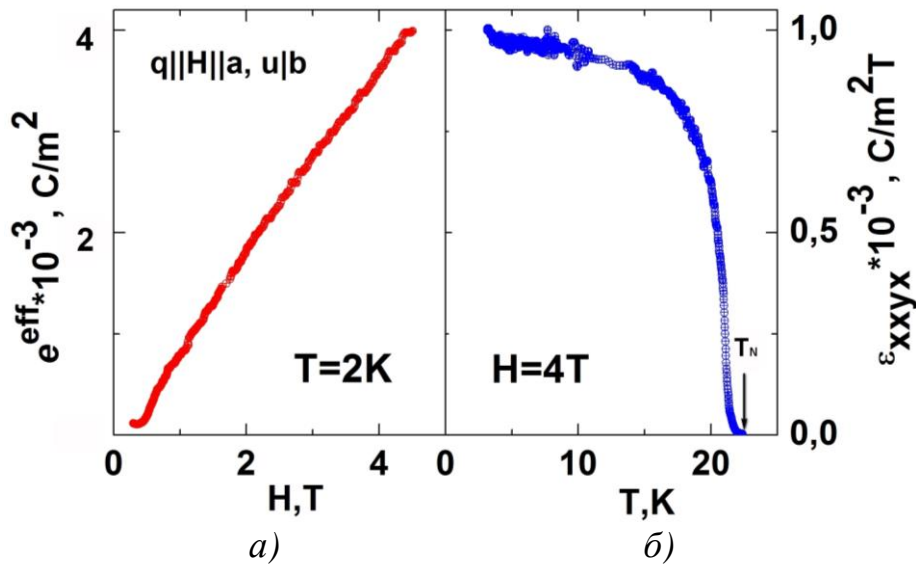


Рис. 7 Магнітопольова залежність компоненти тензору ефективного п'єзоелектричного модуля ( $T = 2\text{ K}$ ) (а) та температурна залежність компоненти п'єзомагнітоелектричного тензору ( $H = 4\text{ Тл}$ ) (б).

В підрозділі 5.3 показано, що в парамагнітному стані кристалу спостерігається п'єзовідгук на повздовжню пружну деформацію, паралельну кристалографічній осі  $a$ . Це може свідчити про невідповідність реальної структури кристалу групі  $R\bar{3}m$ . Якщо реальна група симетрії кристалу не містить центру інверсії, то в ньому допускається існування п'єзоелектричного ефекту.

Характерною особливістю відгуку є те, що з набору ефективних п'єзомодулів типу  $e_{ii}$  відмінна від нуля лише компонента з  $i = x$ .

Наведено аргументи, що дозволяють з високою ймовірністю асоціювати ефект, що спостерігався в парафазі в кристалі  $\text{LiCoPO}_4$ , з класичним об'ємним п'єзоелектричним ефектом, (Рис. 8 а) (для наочності наведено температурну залежність поведінки п'єзовідгуку в  $\text{LiNbO}_3$ , (Рис. 8 б)).

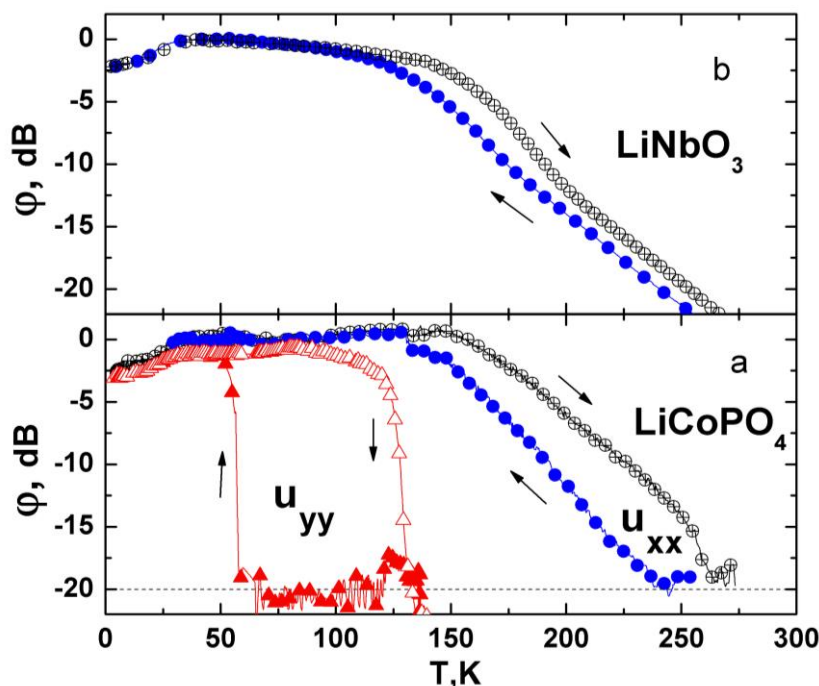


Рис. 8 Температурні залежності п'єзовідгуків:  $\text{LiCoPO}_4$ . (а),  $\text{LiNbO}_3$ . (Темні символи – охолодження, світлі – відігрів, кружечки – деформація  $u_{xx}$ , трикутники –  $u_{yy}$ )

Прийняття цих аргументів дозволяє віднести кристал до піроелектричного класу  $C_{2v}^a$  або  $C_2$ , з віссю другого порядку, спрямованою вздовж осі **a**.

Крім того, в кристалі  $\text{LiCoPO}_4$  було зареєстровано появу нової ненульової компоненти тензора модулів пружності  $e_{yyy}$ , (Рис. 8 а). Її поява, ймовірно, пов'язана з різними значеннями коефіцієнтів теплового розширення зразка та лінії затримки. Напруження, які виникають на границі їх контакту, можуть привести до структурного ФП I-го роду.

Основні результати розділу опубліковано в роботах [2, 3, 10-12, 14, 16, 17].

## ВИСНОВКИ

1. З високою точністю вперше визначено швидкості звуку в монокристалічному зразку рідкісноземельного фероборату  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Розраховано компоненти тензору модулів пружності та п'єзоелектричного тензору.
2. За допомогою досліджень акустичних характеристик виявлено нові ФП в магнітній підсистемі фероборату  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Встановлено, що спонтанна та індукована магнітним полем ( $\text{H} \parallel c$ ) перебудова магнітної структури проходить шляхом двох ФП – через проміжну магнітну фазу.
3. Вперше побудовано фазову  $\text{H} - \text{T}$  діаграму монокристалу  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  в магнітному полі ( $\text{H} \parallel C_3$ ). Діаграма містить кілька ліній ФП (і, відповідно, магнітних фаз), що характеризує кристал як багатопідгратковий антиферомагнетик.
4. В експериментах з акустоелектричної трансформації виявлено п'єзомагнітоелектричний ефект в антиферомагнетиках в «неп'єзоактивній» конфігурації та дано його феноменологічний опис. Досліджено прояви ПМЕ ефекту в феробораті  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Показано, що ефект виникає в монодоменизованому стані кристалу, і є результатом спільної дії магнітоелектричного та магнітопружного механізмів.
5. Зареєстровано п'єзоелектричний відгук в парамагнітній фазі кристалу  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , виникнення якого пов'язане з поверхневим п'єзоелектричним ефектом. Оцінено його інтенсивність, яка виявилася на порядок меншою, ніж інтенсивність об'ємного п'єзоелектричного ефекту.
6. Проведено дослідження магнітопольових залежностей змін швидкості повздовжнього звуку в «неп'єзоактивній» конфігурації ( $E_y, u_{yy}$ ) кристалу  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Показано, що при певному значенні кута  $\varphi_H = \pi/4$  поведінка швидкості звуку в монодоменизованій фазі зумовлена суто магнітопружною взаємодією. Оцінено величину коефіцієнта магнітопружного зв'язку  $b \approx 1,45 \cdot 10^7$  Дж/м<sup>3</sup>.
7. Вперше експериментально виявлено лінійний п'єзомагнітоелектричний ефект в антиферомагнетиках. Його зареєстровано на монокристалі  $\text{LiCoPO}_4$  в експериментах з акустоелектричної трансформації. Ефект теоретично був передбачений більш, ніж півсторіччя тому, але всі попередні спроби експериментального підтвердження його існування, зокрема і в  $\text{LiCoPO}_4$ , до цього часу були безуспішними. Оцінено залежну від магнітного поля інтенсивність п'єзомагнітоелектричної взаємодії.
8. Виявлено п'єзоелектричний відгук в монокристалі  $\text{LiCoPO}_4$  в парамагнітній фазі. Аналіз анізотропії його прояву дозволяє віднести кристал до піроелектричного класу  $C_{2v}$  чи  $C_2$ , з віссю симетрії другого порядку, спрямованою вздовж осі  $a$ .

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. G.A. Zvyagina. Low-temperature magnetic phase transitions in the  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  multiferroic. Part 1. Transitions induced by the magnetic field directed along the axis of the trigonal symmetry. Spontaneous transitions taking place with the



- changes of temperature / G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, **M.P. Kolodyazhnaya**, A.A. Zvyagin, A.N. Bludov, V.A. Pashchenko, and I.A. Gudim // *Low Temp. Phys.* – 2016. – V. 42, №4, P. 273 – 281.
2. **M. P. Kolodyazhnaya**. Piezoelectric response in  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , a non-piezoactive configuration. The surface piezoelectric effect / **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. A. Gudim, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, and V. D. Fil // *Low Temp. Phys.* – 2017. – V. 43, №8, P. 924 – 929.
  3. Fil V. D. Piezomagnetolectric effect in  $\text{LiCoPO}_4$  / V. D. Fil, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, K. R. Zhekov // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V.96, No.18, P. 180407(1) – 180407(4).
  4. **M. P. Kolodyazhnaya**. Is  $\text{LiCoPO}_4$  a pyroelectric? / **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, N. F. Kharchenko, and V. D. Fil // *Low Temp. Phys.* – 2017. – V. 43, №8, P. 1240 – 1242.
  5. Bilych I. V. Magnetic phase transitions in  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  multiferroic / I. V. Bilych, K. R. Zhekov, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, A. A. Zvyagin, A. N. Bludov, V. A. Pashchenko, I. A. Gudim, E. V. Eremin // V International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS LTP 2014), June 2 – 6, 2014: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2014. – P.77.
  6. Билыч И. В. Магнитные фазовые переходы в ферроборате  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / И. В. Билыч, К. Р. Жеков, А. А. Звягин, **М. П. Колодяжная**, Г. А. Звягина, А. Н. Блудов, В. А. Пащенко, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців «ЕВРИКА-2014», 15 – 17 травня 2014: Тези доповідей. - Україна, Львів, 2014. – С. 110.
  7. **Колодяжная М. П.** Магнитные фазовые переходы в ферроборате  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / **М. П. Колодяжная**, И. В. Билыч, К. Р. Жеков, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, А. Н. Блудов, В. А. Пащенко, И. А. Гудим, Е. В. Еремин // XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1 – 4 грудня, 2015: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2015. – С.67
  8. Bilych I. V. Magnetopiezoelectric effects in easy plane ferrobates / I. V. Bilych, K. R. Zhekov, T. N. Gaydamak, N. G. Burma, **M. P. Kolodyazhnaya**, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // *Moscow International Symposium on Magnetism (MISM – 2017)*, July 1 – 5, 2017: Book of abstract. - Russia, Moscow, 2017. - P. 4PO-J-46.
  9. **Kolodyazhnaya M. P.** The surface piezoelectric effect in Sm ferrobate / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017), May 29 – June 2, 2017: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2017. – P.75.
  10. **Kolodyazhnaya M. P.** Discovery of the piezomagnetolectric effect in  $\text{LiCoPO}_4$  / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP 2017), May 29 – June 2, 2017: Book of abstract. - Kharkiv, Ukraine, 2017. – P.92.

11. Zvyagina G. Piezomagnetolectric effect in  $\text{LiCoPO}_4$  is detected / G. Zvyagina, I. Bilych, K. Zhekov, N. Burma, **M. Kolodyazhnaya**, I. Chupis, V. Fil // International Workshop Novel Trends in Physics of Ferroics (NTPF-2017), July 6 – 8, 2017: Book of abstract. - Russia, St.Petersburg, 2017. - P. 71.
12. **Колодяжна М. П.** Успішний пошук п'єзомагнітоелектричного ефекту в  $\text{LiCoPO}_4$  / **М. П. Колодяжна**, І. В. Білич, К. Р. Жеков, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5 – 8 грудня, 2017: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2017. – С.81.
13. **Колодяжна М. П.** П'єзомагнітоелектричні ефекти в легкоплосинних фероборатах / **М. П. Колодяжна**, Т. М. Гайдамак, І. В. Білич, К. Р. Жеков, М. Г. Бурма, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь, І. А. Гудим // XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5 – 8 грудня, 2017: Тези доповідей. - Україна, Харків, 2017. – С.84.
14. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezomagnetolectric effect in  $\text{LiCoPO}_4$  / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // V Ukrain.-Polish-Lithuan. Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018), September 18 – 20, 2018: Book of abstract. - Ukraine, Uzhhorod, 2018. - P. 61.
15. **Kolodyazhnaya M. P.** Piezoelectric effects in samarium ferroborate / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil', I. A. Gudim // V Ukrain.-Polish-Lithuan. Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF - 2018), September 18 – 20, 2018: Book of abstract. - Ukraine, Uzhhorod, 2018. - P. 60.
16. **Колодяжна М. П.** П'єзомагнітоелектричний ефект в  $\text{LiCoPO}_4$  / **М. П. Колодяжна**, І. В. Білич, К. Р. Жеков, Г. А. Звягіна, В. Д. Філь // Міжнародна конференція "Фотоніка ОДС - 2018", 2 – 4 жовтня 2018: Тези доповідей. - Україна, Вінниця, 2018. – С.264.
17. **Kolodyazhnaya M. P.** Discovery of the piezomagnetolectric effect in  $\text{LiCoPO}_4$  / **M. P. Kolodyazhnaya**, I. V. Bilych, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil' // 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'19), June 3 – 7, 2019: Book of abstract. - Slovakia, Košice, 2019. – P.311.

### АНОТАЦІЯ

**Колодяжна М. П. Магнітопружні та п'єзомагнітоелектричні ефекти в мультифероїках  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  та  $\text{LiCoPO}_4$ . – Рукопис.**

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

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

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

Виявлено та проаналізовано нові спонтанні та індуковані зовнішнім магнітним полем фазові переходи, що реалізуються в магнітній підсистемі фероборату  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Вперше побудовано фазову  $H - T$  діаграму монокристалу  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $H // C_3$ ).

Експериментально виявлено п'єзоелектричний відгук в неп'єзоактивній конфігурації фероборату  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Показано, що в антиферомагнітно впорядкованій фазі кристалу п'єзовідгук є проявом п'єзомагнітоелектричного ефекту, а в парамагнітній фазі – поверхневого п'єзоелектричного ефекту.

Вперше в монокристалі  $\text{LiCoPO}_4$  експериментально виявлено лінійний п'єзомагнітоелектричний ефект в антиферомагнетиках, теоретично передбачений більш, ніж півсторіччя тому. Оцінено залежну від магнітного поля інтенсивність п'єзомагнітоелектричної взаємодії. В парамагнітній фазі сполуки виявлено п'єзоелектричний відгук, аналіз анізотропії прояву якого дозволяє віднести кристал до піроелектричного класу  $C_{2v}$  або  $C_2$ .

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

## АННОТАЦИЯ

**Колодяжная М. П. Магнитоупругие и пьезомагнитоэлектрические эффекты в мультиферроиках  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{LiCoPO}_4$ . – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Физико-технический институт низких температур имени Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2020.

В диссертационной работе обнаружены и проанализированы магнитоупругие, пьезоэлектрические и пьезомагнитоэлектрические эффекты в монокристаллических образцах ферроборатов  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{LiCoPO}_4$  при низких температурах.

Впервые с высокой точностью определены скорости звука в монокристаллическом образце редкоземельного ферробората  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Рассчитаны компоненты тензора модулей упругости и пьезоэлектрического тензора.

При исследовании акустических характеристик ферробората  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  обнаружены новые фазовые переходы в его магнитной подсистеме. Показано, что спонтанная и индуцированная магнитным полем ( $H // c$ ) перестройка магнитной структуры из легкоплоскостной к легкоосной конфигурации происходит путем двух ФП – через промежуточную магнитную фазу.

Впервые построена фазовая  $H - T$  диаграмма соединения  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)$ , ( $H // C_3$ ). Диаграмма содержит несколько линий ФП и, соответственно, несколько магнитных фаз, что характеризует кристалл как многоподрешеточный антиферомагнетик.

В экспериментах по акустоэлектрической трансформации обнаружен пьезомагнитоэлектрический (ПМЭ) эффект в антиферромагнетиках в «непьезоактивной» конфигурации и дано его феноменологическое описание. Исследовано проявление ПМЭ эффекта в ферроборате  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Показано, что эффект возникает в монокристаллическом состоянии кристалла, и является результатом совместного действия магнитоэлектрического и магнитоупругого механизмов.

Экспериментально зарегистрирован пьезоэлектрический отклик в парамагнитной фазе кристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , возникновение которого связано с поверхностным пьезоэлектрическим эффектом. Оценена его интенсивность, оказавшаяся на порядок меньше интенсивности объемного пьезоэлектрического эффекта.

Исследованы магнитополевые зависимости изменения скорости продольного звука в «непьезоактивной» конфигурации кристалла. Показано, что при определенном значении угла отклонения магнитного поля от оси симметрии второго порядка,  $\varphi_H = \pi/4$ , поведение скорости звука в монокристаллической фазе обусловлено только магнитоупругим взаимодействием. Оценена величина коэффициента магнитоупругой связи  $b \approx 1.45 \cdot 10^7$  Дж/м<sup>3</sup>.

Впервые экспериментально обнаружен линейный пьезомагнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках. Он зарегистрирован на монокристалле  $\text{LiCoPO}_4$  в экспериментах по акустоэлектрической трансформации. Эффект теоретически был предсказан более полувека назад, но все экспериментальные попытки его обнаружения, в частности и в  $\text{LiCoPO}_4$ , не имели успеха. Оценена зависящая от магнитного поля интенсивность пьезоэлектрического взаимодействия.

Показано, что в монокристалле  $\text{LiCoPO}_4$  в парамагнитном состоянии под действием акустической деформации возникает электрическая поляризация, т.е. наблюдается пьезоэлектрический эффект. Анализ анизотропии его проявления позволяет отнести кристалл к пироэлектрическому классу  $C_{2v}$  или  $C_2$ , с осью симметрии второго порядка, направленной вдоль кристаллографической оси  $a$ .

**Ключевые слова:** скорость звука, упругие характеристики, магнитоупругие эффекты, пьезоэлектрический эффект, пьезомагнитоэлектрический эффект, антиферромагнетики, редкоземельные ферробораты, литиевые ортофосфаты.

## ABSTRACT

**Kolodiazhna M. P. Magnetoelastic and piezomagnetolectric effects in the multiferroics  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{LiCoPO}_4$ . – Manuscript.**

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

In the thesis magneto-elastic, piezoelectric, piezomagnetolectric effect in single crystals  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ferrobates and  $\text{LiCoPO}_4$  at low temperatures, have been discovered and analyzed.

The sound velocities have been measured with high accuracy in the single crystal of rare earth ferroboration  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  for the first time. The components of the tensors of the elastic and the piezoelectric modules have been calculated.

New spontaneous and induced by an external magnetic field phase transitions, which are realized in the magnetic subsystem of the ferroboration  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , have been discovered and analyzed. For the first time,  $H - T$  phase diagram of the single crystal  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , ( $\mathbf{H} // C_3$ ) has been constructed.

Piezoelectric response in the non-piezoactive configuration of  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ferroboration has been experimentally detected. It has been shown that the piezoelectric response is a manifestation of the piezomagnetolectric effect in the antiferromagnetic ordered phase of the crystal, and the manifestation of the piezoelectric effect in the paramagnetic phase.

For the first time, the piezomagnetolectric effect theoretically predicted more than half a century ago has been discovered in the  $\text{LiCoPO}_4$  antiferromagnet. The intensity of the piezomagnetolectric interaction has been estimated. Piezoelectric response has been detected in the paramagnetic phase of a  $\text{LiCoPO}_4$  single crystal. The analysis of the anisotropy of the manifestation of that response allows to classify the crystal as belonging to the pyroelectric class  $C_{2v}$  or  $C_2$ .

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

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 165-20.  
Підписано до друку 17.06.2020. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.  
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30  
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру  
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

---

**СТИЛЬ-ИЗДАТ**<sup>®</sup>  
ТИПОГРАФІЯ  
[www.stil-izdat.com](http://www.stil-izdat.com)