Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 9, с. 611 – 618

Особенности магнитных и магнитоэлектрических свойств $HoAl_3(BO_3)_4$

А. И. Бегунов, А. А. Демидов[1], *И. А. Гудим*[+], *Е. В. Еремин*[+]

Брянский государственный технический университет, 241035 Брянск, Россия

[+]*Институт физики им. Киренского СО РАН, 660038 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 14 марта 2013 г.

После переработки 8 апреля 2013 г.

Экспериментально и теоретически исследованы основные особенности магнитных и рекордных магнитоэлектрических свойств монокристалла алюмобората $HoAl_3(BO_3)_4$. Установлено, что с увеличением магнитного поля обнаруженная ранее в $HoAl_3(BO_3)_4$ рекордная для мультиферроиков электрическая поляризация достигает существенно большего значения $\Delta P_{ba}(B_a) \approx -5240$ мкКл/м^2 при $T = 5$ К в поле 9 Тл. Измеренные магнитные свойства и обнаруженные особенности проинтерпретированы в рамках единого теоретического подхода, который базируется на приближении молекулярного поля и расчетах в модели кристаллического поля для редкоземельного иона. Описаны экспериментальные температурные (от 3 до 300 К) и полевые (до 9 Тл) зависимости намагниченности. При интерпретации экспериментальных данных определены параметры кристаллического поля тригональной симметрии для иона Ho^{3+} в $HoAl_3(BO_3)_4$.

DOI: 10.7868/S0370274X13090075

Введение. Тригональные редкоземельные бораты $RM_3(BO_3)_4$ (где R = Y, La–Lu; M = Fe, Al, Cr) в последние годы интенсивно исследуются многими российскими и зарубежными научными группами (см., например, [1–6]). Уже установлена принадлежность ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ для многих R к новому классу мультиферроиков, в которых сосуществуют магнитные, электрические и упругие параметры порядка (см. [1, 2, 6–9] и обзор [10]). Интерес к ферроборатам возрастает с каждым годом. Недавно в $SmFe_3(BO_3)_4$ обнаружен гигантский магнитодиэлектрический эффект [8].

Редкоземельные алюмобораты $RAl_3(BO_3)_4$ сочетают хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейные оптические свойства. Они относятся к материалам нового поколения для лазеров. Так, на кристаллах Yb:$YAl_3(BO_3)_4$ получены лазерные импульсы ультракороткой (фемтосекундной) длительности [11]. В $TmAl_3(BO_3)_4$ обнаружен большой магнитоэлектрический эффект [12], сравнимый по величине с имеющимися в изоструктурных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$.

К наиболее важным результатам исследования боратов $RM_3(BO_3)_4$ стоит отнести недавнее обнаружение в алюмоборате $HoAl_3(BO_3)_4$ гигантского магнитоэлектрического эффекта [13]. Рекордная для мультиферроиков электрическая поляризация $HoAl_3(BO_3)_4$ в поле 7 Тл достигает $\Delta P_{ab}(B_b) \approx \approx 3600$ мкКл/м^2 при $T = 3$ К [13, 14]. Она в разы превышает известные максимальные значения поляризации, в том числе и в ферроборатах (в $SmFe_3(BO_3)_4$ ~ 500 мкКл/м^2 [7] и $NdFe_3(BO_3)_4$ около 300 мкКл/м^2 [2]).

Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию основных особенностей магнитных и рекордных магнитоэлектрических свойств $HoAl_3(BO_3)_4$, сравнению полученных магнитных характеристик с результатами расчетов, проведенных в рамках единого теоретического подхода, и определению параметров соединения.

Эксперимент. Монокристаллы $HoAl_3(BO_3)_4$ выращивались из растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута и молибдата лития [15] 90% масс. $[Bi_2Mo_3O_{12} + 1.5B_2O_3 + 0.4Li_2MoO_4]$ + 10% масс. $HoAl_3(BO_3)_4$ по технологии, подробно описанной в работе [16]. Выращенные кристаллы размером 5–8 мм имели небольшую треугольную грань {0001} пинакоида, перпендикулярную оси C_3. Изготовленные образцы обладали хорошим оптическим качеством и не содержали видимых дефектов. Магнитные свойства образцов были исследованы на вибрационном магнитометре (Quantum Design) в диапазоне температур 3–300 К в магнитных полях до 9 Тл. Магнитоэлектрические исследования проводились путем

[1]e-mail: demandr@yandex.ru

измерения заряда между двумя контактами (нанесенными эпоксидной смолой с проводящим наполнителем), приложенными к противоположным сторонам плоскопараллельной пластинки, электрометром Keithley 6517B. Температура и магнитное поле регулировались с помощью PPMS-9 (Quantum Design).

Методика расчетов. При расчетах использовались накопленный опыт и результаты успешных исследований изоструктурных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ с ионом Ho^{3+} [17, 18] и другими R (см., например, [4, 19]), а также парамагнитных редкоземельных цирконов RXO_4 (X = P, V) [20] и перовскита $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$ [21, 22]. Использованный теоретический подход основывается на модели кристаллического поля (КП) для редкоземельного иона и приближении молекулярного поля.

Для расчета магнитных характеристик парамагнитного $HoAl_3(BO_3)_4$ и эффекта Зеемана использовался гамильтониан $\mathcal{H}$, включающий гамильтониан КП $\mathcal{H}_{\rm CF}$, зеемановский член $\mathcal{H}_{\rm Z}$ и гамильтониан сверхтонкого взаимодействия $\mathcal{H}_{\rm HF}$:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\rm CF} + \mathcal{H}_{\rm Z} + \mathcal{H}_{\rm HF}, \tag{1}$$

$$\mathcal{H}_{\rm CF} = B^2_0C^2_0 + B^4_0C^4_0 + B^4_3(C^4_{-3} - C^4_3) + B^6_0C^6_0 + \\ + B^6_3(C^6_{-3} - C^6_3) + B^6_6(C^6_{-6} + C^6_6), \tag{2}$$

$$\mathcal{H}_{\rm Z} = -g_J\mu_{\rm B}\mathbf{BJ}, \tag{3}$$

$$\mathcal{H}_{\rm HF} = A_J\mathbf{JI}. \tag{4}$$

В этих выражениях B^k_q – параметры КП для D_3-симметрии, C^k_q – неприводимые тензорные операторы, g_J – фактор Ланде, $\mathbf{J}$ – оператор углового момента редкоземельного иона, A_J – константа сверхтонкого взаимодействия, $\mathbf{I}$ – оператор ядерного спина. Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия был взят в виде (4), как для свободного иона, $A_J \approx 0.027\,\text{см}^{-1}$ [23].

Намагниченность парамагнитного $HoAl_3(BO_3)_4$ во внешнем поле $\mathbf{B}$ равна

$$\mathbf{M} = g_J\mu_{\rm B}\langle\mathbf{J}\rangle. \tag{5}$$

Магнитные характеристики вычислялись на основе спектра и волновых функций иона Ho^{3+}, которые рассчитывались путем численной диагонализации гамильтониана $\mathcal{H}$ для каждого из значений B и T.

Вклад гольмиевой подсистемы в теплоемкость $HoAl_3(BO_3)_4$ рассчитывался по обычной квантовомеханической формуле:

$$C_{\rm Ho} = k_{\rm B}\frac{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2}{(k_{\rm B}T)^2}. \tag{6}$$

Тепловые средние $\langle E^2\rangle$ и $\langle E\rangle^2$ вычислялись на спектре иона Ho^{3+}, формируемом КП и внешним магнитным полем.

Результаты и обсуждение. Начнем описание магнитных свойств $HoAl_3(BO_3)_4$ с определения параметров КП B^k_q, поскольку именно КП, формируя электронную структуру редкоземельного иона (его спектр и волновые функции), отвечает за анизотропию магнитных свойств редкоземельных алюмоборатов.

В работе [24] были измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi_{c,\perp c}(T)$ $HoAl_3(BO_3)_4$ при $T = (14.5-300)$ К с большим шагом по температуре (12 точек). Затем авторы [24] предприняли попытку найти параметры КП для иона Ho^{3+} в $HoAl_3(BO_3)_4$, используя в качестве критерия правильности определения B^k_q только описание измеренных точек $\chi_{c,\perp c}(T)$. Опыт исследований редкоземельных соединений показывает, что используя только кривые восприимчивости (тем более, без актуального низкотемпературного участка), зачастую не удается найти надежный набор параметров КП. Отметим, что для гольмиевых соединений нижняя часть основного мультиплета часто характеризуется наличием нескольких близко расположенных уровней. Поэтому можно найти несколько наборов параметров КП, которые будут хорошо описывать анизотропию кривых восприимчивости, но существенно отличаться по значениям, определять разную структуру штарковских уровней энергии и разные волновые функции. Таким образом, найденный в [24] набор параметров КП не может рассматриваться как надежно установленный. Полученные теоретические кривые $\chi_{c,\perp c}(T)$, схему штарковских уровней, расчет тепловых и сверхтонких свойств необходимо пересмотреть. Предсказанное в [24] пересечение $\chi_c(T)$ и $\chi_{\perp c}(T)$ вблизи 2 К не подтверждается экспериментально, поскольку измеренные нами до 3 К кривые $\chi_{c,\perp c}(T)$ не демонстрируют тенденции к возможному пересечению даже при более низких температурах. Не обнаружено пересечения кривых $\chi_{c,\perp}(T)$, измеренных и до более низкой температуры (2 К) [13]. Также установлено, что рассчитанные с параметрами КП из [24] кривые намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ существенно отличаются от экспериментальных кривых, измеренных в нашей работе.

При поиске параметров КП учитывалась известная спектроскопическая информация из работы [25]. Хотя в [25] исследовался алюмоборат $YAl_3(BO_3)_4$:Ho^{3+}, а не $HoAl_3(BO_3)_4$, схемы уровней (порядок дублетов и синглетов, их число) для этих двух соединений, по-видимому, не должны сильно отличаться. При этом различия в конкретных расщеплениях между уровнями допустимы. Расчет с параметрами КП для $YAl_3(BO_3)_4:Ho^{3+}$ из [25] и последующее сравнение с измеренными нами магнитными характеристиками показали, что рассчитанные кривые $M_{c,\perp c}(B)$ идут немного выше экспериментальных. Пересечение $M_{c,\perp c}(B)$ происходит вблизи 6 Тл (в эксперименте – вблизи 8 Тл; см. далее). Однако в целом они качественно описывают эксперимент. Для температурных зависимостей намагничивания расчет с параметрами КП из [25] дает аналогичное превышение рассчитанных $M_{c,\perp c}(T)$ над экспериментальными. Нам удалось найти набор параметров КП для иона Ho^{3+} в $HoAl_3(BO_3)_4$, который в точности воспроизводит определенную в [25] схему энергетических уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} в $YAl_3(BO_3)_4:Ho^{3+}$ с некритичными отличиями в конкретных расщеплениях между уровнями.

В качестве начальных значений параметров КП, с которых стартовала процедура минимизации соответствующей целевой функции, использовались параметры для $HoFe_3(BO_3)_4$ [17, 18], $YAl_3(BO_3)_4:Ho^{3+}$ [25] и $NdAl_3(BO_3)_4$ [26]. Для определения параметров КП были использованы экспериментальные данные, полученные для температурных зависимостей намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ $HoAl_3(BO_3)_4$ в интервале от 3 до 300 К при $B = 0.1$ и 3 Тл. Как и следовало ожидать, оказалось, что несколько наборов параметров КП одинаково хорошо описывают анизотропию кривых $M_{c,\perp c}(T)$. Главное их различие состоит в том, что они дают разные расстояния между нижними энергетическими уровнями иона Ho^{3+}. Затем в целевую функцию дополнительно закладывалась информация о экспериментальных кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 3$ К в полях до 9 Тл. Это позволило отбросить еще несколько найденных наборов параметров КП.

В результате, руководствуясь перечисленными критериями описания кривых $M_{c,\perp c}(T)$, $M_{c,\perp c}(B)$ и имеющейся информацией о структуре основного мультиплета [25], из всех найденных на начальном этапе параметров КП мы выбрали набор, который позволяет наиболее хорошо описать экспериментальные данные для $HoAl_3(BO_3)_4$ (B^k_q, в см$^{-1}$):

$$\begin{gathered} B^2_0 = 670,\ B^4_0 = -1693,\ \ B^4_3 = -364, \\ B^6_0 = 83,\ \ B^6_3 = -414,\ \ B^6_6 = -663. \end{gathered} \tag{7}$$

Эти параметры были определены при расчетах на базисе основного мультиплета. Поэтому они могут рассматриваться только как эффективные, пригодные для описания термодинамических свойств соединения.

Набору параметров (7) соответствуют следующие значения энергий семнадцати нижних штарковских уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} в $HoAl_3(BO_3)_4$ ($B = 0$, $T = 3$ К): 0, 0, 8.5, 8.5, 23, 31.7, 116, 160, 160, 271, 271, 315, 371, 371, 429, 429, 453 см$^{-1}$. Параметрам (7) соответствуют значения компонент g-тензора основного некрамерсовского дублета иона Ho^{3+}, равные $g_a = 1.84$, $g_c = 2.52$. Отметим, что найденные значения энергий нижних уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} близки к энергиям, определенным при $T = 9$ К в [25].

Из представленных на рис. 1 экспериментальных и теоретических кривых намагничивания

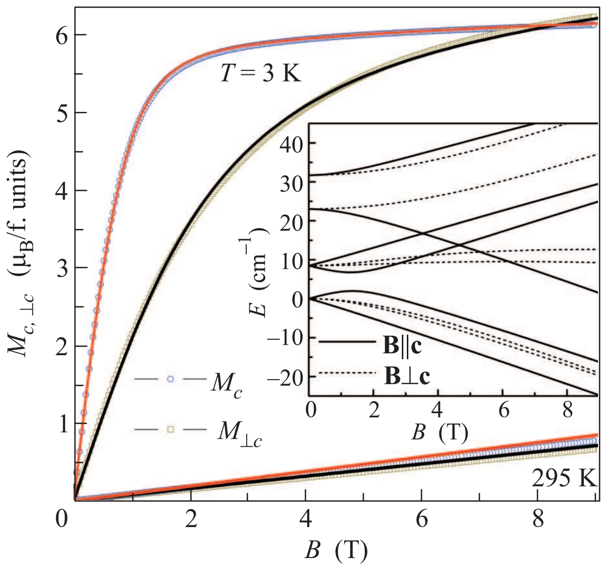

Рис. 1. Кривые намагничивания $HoAl_3(BO_3)_4$ для **B**‖**c** и **B** ⊥ **c** при $T = 3$ и 295 К. Значки – экспериментальные данные, линии – расчет. На вставке – эффект Зеемана при $T = 3$ К. Приведено 6 нижних энергетических уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} для **B**‖**c** (сплошные линии) и **B** ⊥ **c** (штриховые линии)

$HoAl_3(BO_3)_4$ при $T = 3$ и 295 К видно, что при $T = 3$ К с ростом поля величины $M_{c,\perp c}(B)$ возрастают с разной скоростью, демонстрируя значительную анизотропию. С увеличением температуры происходит эволюция кривых $M_{c,\perp c}(B)$, которая обусловлена уменьшением магнитного момента гольмиевой подсистемы. Расчет с параметрами (7) во всем диапазоне полей при $T = 3$ и 295 К позволяет хорошо описать поведение соответствующих экспериментальных кривых. Эффект Зеемана, соответствующий рассчитанным при $T = 3$ К $M_{c,\perp c}(B)$, представлен на вставке к рис. 1. Видно, что при **B**‖**c** происходит большее по сравнению со случаем $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ расщепление энергетических уровней иона Ho^{3+}.

Отметим, что нами был проведен расчет эффекта Зеемана и в сильных полях (до 200 Тл) при $\mathbf{B}_{\parallel,\perp c}$ с целью исследования возможных эффектов, связанных с взаимодействием энергетических уровней иона Ho^{3+} в магнитном поле (кроссовер), которые дают ценную информацию о КП. В парамагнитных соединениях со структурой циркона RXO_4 (X = P, V) кроссоверы встречаются почти для всех R и сопровождаются яркими магнитными аномалиями на магнитных характеристиках (см., например, [20–22]). Аналогичные эффекты в средних и сильных магнитных полях ожидаются и в алюмоборатах $RAl_3(BO_3)_4$. Расчеты показали, что в $HoAl_3(BO_3)_4$ для $\mathbf{B}\|\mathbf{c}$ и $T = 3$ K вблизи 75 Тл имеет место кроссовер, результатом которого являются небольшой скачок ($\sim 0.5\mu_B$) на кривой $M_c(B)$ и соответствующий максимум на дифференциальной магнитной восприимчивости dM_c/dB. Для поля $\mathbf{B}\|\mathbf{a}$ и $T = 1.5$ K возможен кроссовер на $M_a(B)$ со скачком $\sim 0.7\mu_B$ в более низких полях вблизи 11 Тл. Вариации параметров КП показали, что величины полей, в которых имеют место кроссоверы, сильно зависят от конкретных параметров КП и могут быть индикаторами для их уточнения.

На рис. 2 изображены экспериментальные и теоретические температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(B)$ при $B = 0.1$ Тл. Видно, что расчеты с параметрами (7) хорошо описывают экспериментальные зависимости $M_{c,\perp c}(T)$. Интересно, что рассчитанная при самых низких температурах кривая $M_{\perp c}(T)$ (вставка к рис. 2) стремится к постоянному значению $M_{\perp c} = 0.226\mu_B$/форм. ед. при $B = 0.1$ Тл. Нами был также выполнен расчет магнитной восприимчивости $\chi_{c,\perp c}(T)$ $HoAl_3(BO_3)_4$ при $B = 0.1$ Тл по известной формуле Ван Флека. Он дал аналогичные расчету кривых $M_{c,\perp c}(T)$ при $B = 0.1$ Тл результаты. Анализируя низкотемпературные части экспериментальных зависимостей $M_{\perp c}(T)$ (измеренной до 3 K) и $\chi_c(T)$ (измеренной до 2 K в [13]), по-видимому, нельзя категорически исключить то, что при $T < 2$ K экспериментальные кривые $M_{\perp c}(T)$ и $\chi_c(T)$ будут стремиться к постоянному значению, как это предсказывает расчет. Отметим, что кривые $\chi_{x,z}(T)$ $TmAl_3(BO_3)_4$ и $TbAl_3(BO_3)_4$ при низких температурах стремятся к постоянным значениям [14].

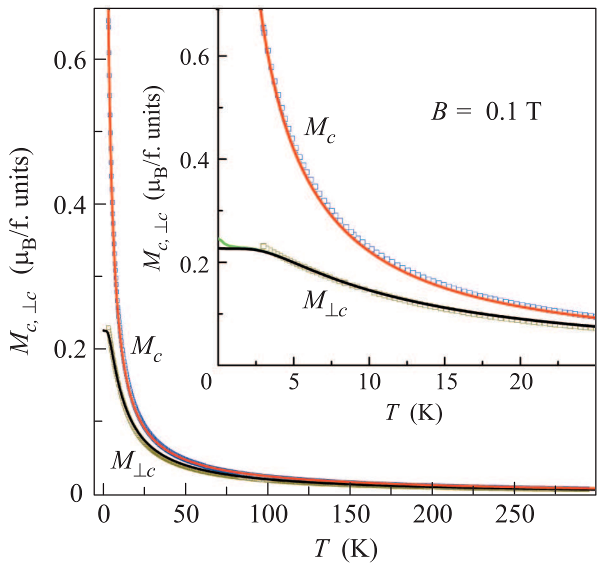

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ $HoAl_3(BO_3)_4$ при $B = 0.1$ Тл. Значки – экспериментальные данные, линии – расчет. На вставке – низкотемпературная область $M_{c,\perp c}(T)$ (зеленая кривая – расчет с учетом сверхтонкого взаимодействия)

Мы попытались получить возрастание рассчитанной кривой $M_{\perp c}(T)$ с понижением температуры при $T < 2$ K. При низких температурах для редкоземельных соединений с ван-флековскими ионами (Pr^{3+}, Tb^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}) роль влияния сверхтонкого взаимодействия на магнитные характеристики возрастает и может быть определяющей. Например, в работах [21, 22] показано, что сверхтонкое взаимодействие существенно для описания фазовых диаграмм в $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$ при $T \approx 1$ K из-за влияния на энергетический спектр иона Ho^{3+}. Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия был взят в виде (4), как для свободного иона. За счет сверхтонкого взаимодействия происходит расщепление каждого из энергетических уровней иона Ho^{3+} на 8 компонент (для ^{165}Ho $I = 7/2$). Расчеты с учетом сверхтонкого взаимодействия (зеленая кривая $M_{\perp c}(T)$ на вставке к рис. 2) показали возможность небольшого возрастания $M_{\perp c}(T)$ только при $T < 1.7$ K. Таким образом, учет сверхтонкого взаимодействия в форме (4) не привел к существенным изменениям низкотемпературной части рассчитанных $M_{c,\perp c}(T)$ и в целом подтвердил предсказанный вид кривой $M_{\perp c}(T)$ при $T < 2$ K.

Нами были проведены расчеты с учетом ядерного зеемановского взаимодействия ($\mathcal{H}_Z = -\gamma_I \hbar \mathbf{BI}$). При этом в гамильтониан (1) добавлялся эффективный ядерный спин-гамильтониан сверхтонкого взаимодействия (см., например, [27]). Параметры спин-гамильтониана сверхтонкого взаимодействия для $HoAl_3(BO_3)_4$ неизвестны. Поэтому расчет был проведен с параметрами для $HoVO_4$ [27] ($\gamma_\perp/2\pi = 1527$ МГц/Тл, $\gamma_\parallel/2\pi = 15$ МГц/Тл).

Установлено, что учет ядерного зеемановского взаимодействия при расчете $M_{c,\perp c}(T)$ в поле $B = 0.1$ Тл также не приводит к существенным изменениям: рассчитанная кривая $M_{\perp c}(T)$ при $T < 2$ K стремится к постоянному значению. Вариации с параметрами спин-гамильтониана показали, что $M_{\perp c}(T)$ начинает возрастать при $T < 2$ K, если параметр $\gamma_\perp/2\pi$ увеличить на 40%. В результате возможное экспериментальное обнаружение при $T < 2$ K дальнейшего роста $M_{\perp c}(T)$ поможет в определении параметров сверхтонкого взаимодействия для $HoAl_3(BO_3)_4$, а отсутствие роста $M_{\perp c}(T)$ подтвердит выполненный нами расчет.

Из представленных на рис. 3 экспериментальных и теоретических зависимостей $M_{c,\perp c}(T)$ при $B = 3$,

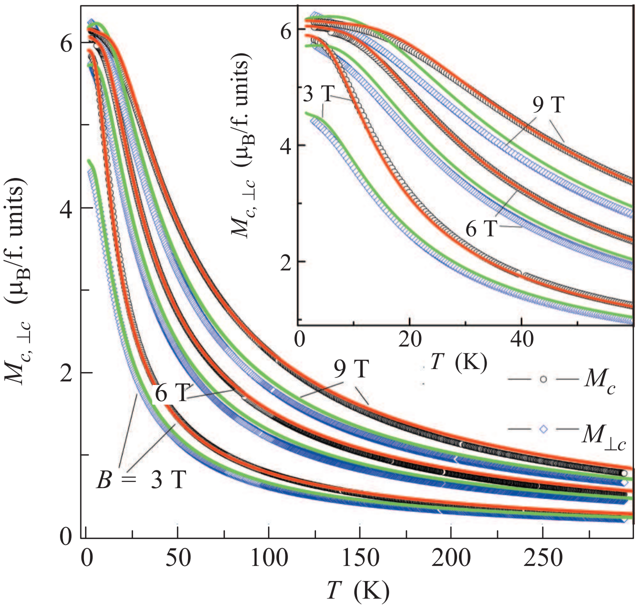

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ $HoAl_3(BO_3)_4$ при $B = 3$, 6, 9 Тл. На вставке – низкотемпературная область $M_{c,\perp c}(T)$. Значки – экспериментальные данные, линии – расчет (красные линии – $M_c(T)$, зеленые – $M_{\perp c}(T)$)

6, 9 Тл видно, что при низких температурах (вставка к рис. 3) анизотропия кривых $M_{c,\perp c}(T)$ при разных B меняется по-разному (см. также $M_{c,\perp c}(T)$ при $B = 0.1$ Тл на рис. 2) и достаточно хорошо описывается во всем диапазоне температур. При $T = 3$ K имеем $M_c/M_{\perp c} = 2.83$ (для $B = 0.1$ Тл), 1.32 ($B = 3$ Тл), 1.05 ($B = 6$ Тл), 0.98 ($B = 9$ Тл). При $T = 15$ K имеем $M_c/M_{\perp c} = 1.43$ ($B = 0.1$ Тл), 1.31 ($B = 3$ Тл), 1.14 ($B = 6$ Тл), 1.04 ($B = 9$ Тл).

Показанные на рис. 4 экспериментальные температурные зависимости разности $M_c - M_{\perp c}$ при $B =$

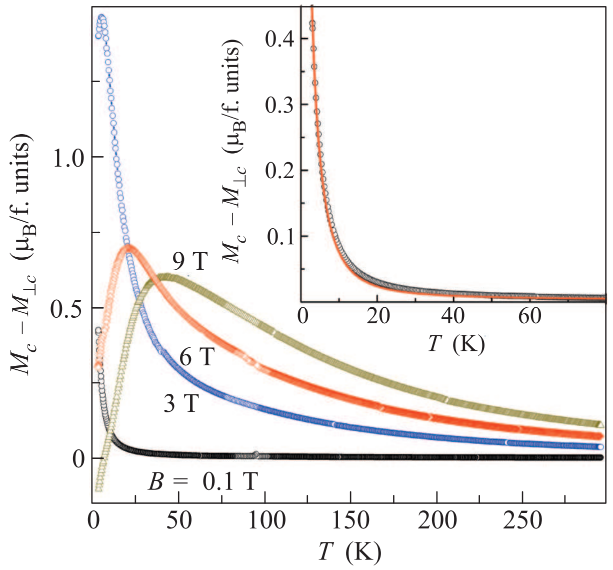

Рис. 4. Экспериментальные температурные зависимости разности $M_c - M_{\perp c}$ $HoAl_3(BO_3)_4$ при $B = 0.1$, 3, 6 и 9 Тл. На вставке – низкотемпературная область экспериментальной и теоретической температурных зависимостей $M_c - M_{\perp c}$ при $B = 0.1$ Тл

$= 0.1$, 3, 6 и 9 Тл позволяют оценить, как меняется анизотропия намагниченности в зависимости от температуры с ростом поля. Видно, что $M_c > M_{\perp c}$ при всех измеренных B, за исключением небольшого низкотемпературного участка при $B = 9$ Тл. При высоких температурах ($T > 50$ K) с ростом поля B величина $M_c - M_{\perp c}$ возрастает. При $T < 50$ K обсуждаемые кривые демонстрируют более сложную зависимость. Например, на всех кривых при $B > 0.1$ Тл есть низкотемпературный участок (расширяющийся с ростом B), на котором анизотропия кривых намагничивания увеличивается с ростом температуры.

На данный момент экспериментальные данные для теплоемкости $HoAl_3(BO_3)_4$ в литературе отсутствуют. Используя определенные при описании магнитных характеристик параметры КП, мы рассчитали вклад гольмиевой подсистемы в теплоемкость $HoAl_3(BO_3)_4$ (рис. 5) с учетом (сплошные линии) и без учета (штриховые линии) сверхтонкого взаимодействия. Широкий пик на кривой $C_{Ho}(T)$ при $B = 0$ вблизи 6.2 K, рассчитанной без учета сверхтонкого взаимодействия (черная штриховая линия), является аномалией Шоттки. Он связан с перераспределением населенностей двух нижних уровней основного дублета иона Ho^{3+}. Учет сверхтонкого взаимодействия в виде (4) приводит к расщеплению основного дублета иона Ho^{3+} (каждого уровня дублета на 8 компонент) и, как следствие, к появлению дополни-

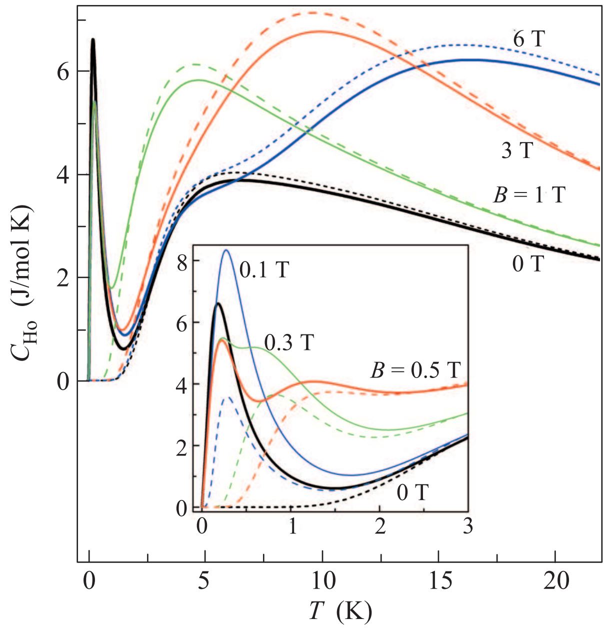

Рис. 5. Рассчитанный вклад Ho-подсистемы в теплоемкость $HoAl_3(BO_3)_4$ с учетом (сплошные кривые) и без учета (штриховые кривые) сверхтонкого взаимодействия при разных B для $\mathbf{B}\|\mathbf{c}$. На вставке – низкотемпературная область рассчитанного вклада при малых значениях B

тельного резкого пика (аномалии Шоттки) на $C_{\text{Ho}}(T)$ вблизи 0.18 К ($B = 0$).

На рис. 5 также представлены результаты исследования изменения вида кривой $C_{\text{Ho}}(T)$ в поле $\mathbf{B}\|\mathbf{c}$ при $B = 1$, 3, 6 Тл и $B = 0.1$, 0.3, 0.5 Тл (на вставке). Видно, что расчет предсказывает не только сдвиг широкого пика с увеличением поля $\mathbf{B}\|\mathbf{c}$ в сторону бóльших температур, но и появление нескольких дополнительных аномалий (резкого пика в диапазоне 0.2–0.3 К и сглаженного пика при 0.6–4.8 К в зависимости от величины приложенного поля B.

На рис. 6 изображены полевые зависимости поперечной ($\Delta P_{ba}(B_a)$ и $\Delta P_{bc}(B_c)$) и продольной ($\Delta P_{bb}(B_b)$) электрической поляризации $HoAl_3(BO_3)_4$ при разных температурах. Сильная анизотропия $\Delta P_b(B)$ в зависимости от направления магнитного поля хорошо прослеживается на вставке к рис. 6а. С ростом поля наблюдается заметный рост электрической поляризации, обусловленной электронной структурой иона Ho^{3+} и его спектром в тригональном КП алюмобората $HoAl_3(BO_3)_4$. Обнаруженная продольная поляризация достигает при $T = 5$ К в поле $B = 9$ Тл значения $\Delta P_{ba}(B_a) \approx -5240$ мкКл/м^2, что существенно превышает рекордное для мультиферроиков значение $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -3600$ мкКл/м^2, найденное при 3 К в поле 7 Тл [13, 14]. Интересно, что

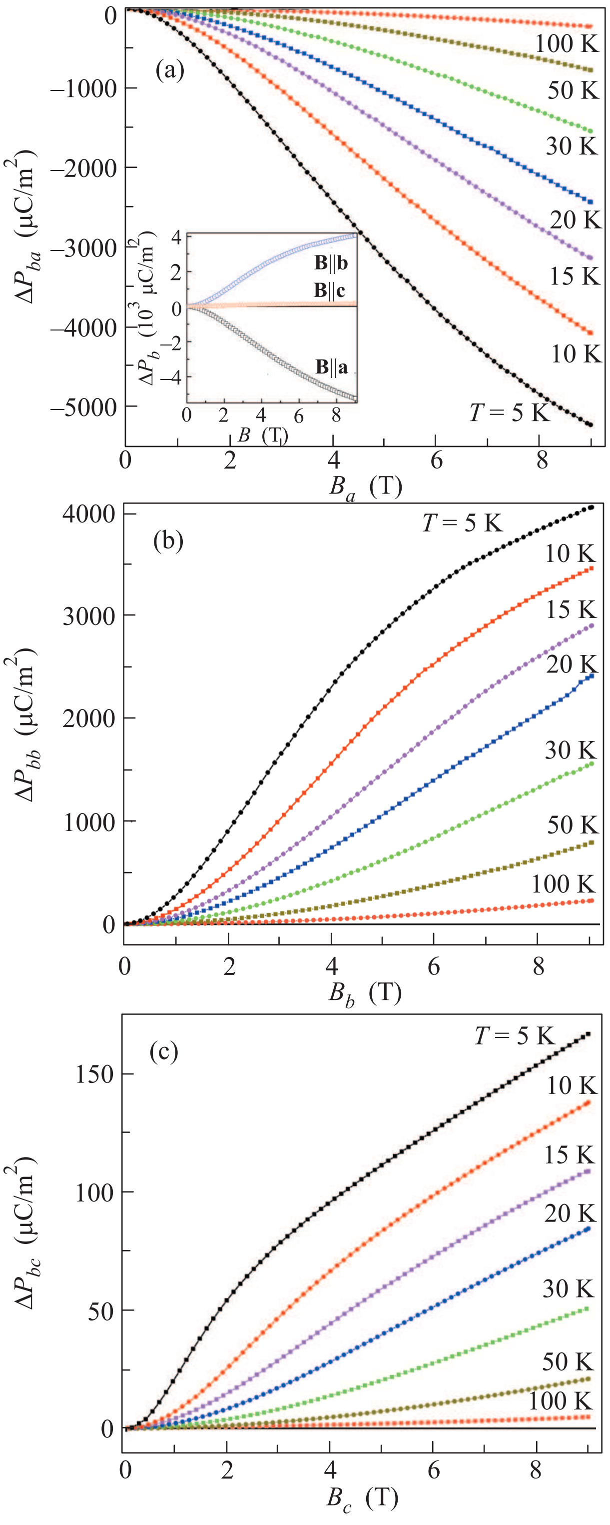

Рис. 6. Экспериментальные полевые зависимости поперечной (a), (c) и продольной (b) электрической поляризации $HoAl_3(BO_3)_4$ при различных температурах. На вставке – кривые $\Delta P_b(B_{abc})$ при $T = 5$ К

наши предварительные исследования аналогичных зависимостей электрической поляризации нового алюмобората $HoAl_{2.5}Ga_{0.5}(BO_3)_4$ показывают, что для него величины $\Delta P(B)$ (при соответствующих T и B) существенно меньше, чем для $HoAl_3(BO_3)_4$. По-видимому, это является эффектом изменившегося КП и, как следствие, изменившейся структуры (расщеплений между энергетическими уровнями) основного мультиплета иона Ho^{3+} в $HoAl_{2.5}Ga_{0.5}(BO_3)_4$.

Из рис. 6 видно, что квадратичное по магнитному полю поведение всех составляющих электрической поляризации не индуцирует никаких фазовых переходов, которые были обнаружены на аналогичных зависимостях в изоструктурных ферроборатах [1–2, 6–10]. Наблюдаемая температурная зависимость $\Delta P(B)$ $HoAl_3(BO_3)_4$ обусловлена возрастающей с ростом температуры заселенностью возбужденных состояний иона Ho^{3+}. Видно, что с ростом температуры полевые зависимости $\Delta P(B)$ $HoAl_3(BO_3)_4$ монотонно убывают, не испытывая скачков, как, например, в $HoFe_3(BO_3)_4$ при $T_{SR} \approx 5$ К [28]. Помимо влияния $f-d$-взаимодействия в $HoFe_3(BO_3)_4$, такое различие в поведении кривых $\Delta P(B)$ связано с разными особенностями электронной структуры иона Ho^{3+} в $HoAl_3(BO_3)_4$ и в $HoFe_3(BO_3)_4$. При низкой температуре и $B = 0$ штарковские уровни основного мультиплета иона Ho^{3+} в $HoFe_3(BO_3)_4$ расщеплены на синглеты: 0, 7.7, 10.6, 30.3, 36, 64.3, 198 см$^{-1}$ [17]. Для Ho^{3+} в $HoAl_3(BO_3)_4$ (см. выше) в нижней части мультиплета находятся два некрамерсовских дублета.

Отметим, что симметрийное рассмотрение [2] предсказало наличие квадратичных по магнитному полю вкладов в поляризацию и изменение ее знака при изменении направления поля на 90°. Это предсказание экспериментально подтверждается для $HoAl_3(BO_3)_4$ при изменении направления поля от $\mathbf{B}\|\mathbf{a}$ (рис. 6a) к $\mathbf{B}\|\mathbf{b}$ (рис. 6b). Поскольку аналогичная особенность ранее была обнаружена и у ферроборатов $HoFe_3(BO_3)_4$ [28], $SmFe_3(BO_3)_4$ [7] и $NdFe_3(BO_3)_4$ [2], можно сделать вывод об определяющей роли редкоземельной подсистемы в магнитоэлектрических свойствах редкоземельных боратов $RM_3(BO_3)_4$.

Заключение. Итак, нами установлено, что в монокристалле $HoAl_3(BO_3)_4$ реализуется гигантский магнитоэлектрический эффект. Проведенные измерения для больших полей позволили получить его новое рекордное значение. Проведено экспериментальное и теоретическое исследование магнитных свойств $HoAl_3(BO_3)_4$. Получено согласие теории и эксперимента для всей совокупности измеренных магнитных характеристик. Определены параметры КП $HoAl_3(BO_3)_4$. Анализ роли сверхтонкого взаимодействия позволил определить степень его влияния на магнитные характеристики и предсказать возможные аномалии на экспериментальных зависимостях теплоемкости $HoAl_3(BO_3)_4$.

Отметим необходимость дальнейшего исследования $HoAl_3(BO_3)_4$. Представляет несомненный интерес теоретическое объяснение и описание обнаруженного гигантского магнитоэлектрического эффекта и его особенностей. В дальнейшем планируется, опираясь на результаты работ [9, 29] в едином подходе описать не только магнитные, но и магнитоэлектрические характеристики $HoAl_3(BO_3)_4$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1700.2013.2.

1. А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
3. А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 318 (2011).
4. E.A. Popova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
5. E.A. Popova, N.I. Leonyuk, M.N. Popova et al., Phys. Rev. B **75**, 054446 (2007).
6. R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz et al., Phys. Rev. B **80**, 104424 (2009).
7. Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева и др., ЖЭТФ **138**, 226 (2010).
8. А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов и др., Письма в ЖЭТФ **93**, 305 (2011).
9. A.I. Popov, D.I. Plokhov, and A.K. Zvezdin, Phys. Rev. B **87**, 024413 (2013).
10. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев и др., ФНТ **36**, 640 (2010).
11. N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova et al., Opt. Mater. **30**, 161 (2007).
12. R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun et al., Phys. Rev. B **81**, 220402 (2010).
13. K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz et al., Phys. Rev. B **83**, 180417(R) (2011).
14. K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz et al., J. of Phys.: Conf. Ser. **400**, 032046 (2012).
15. L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim et al., Crystall. Rep. **50**, 97 (2005).
16. V.L. Temerov, A.E. Sokolov, A.L. Sukhachev et al., Crystall. Rep. **53**, 1157 (2008).
17. А.А. Демидов, Д.В. Волков, ФТТ **53**, 926 (2011).
18. А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, ЖЭТФ **142**, 928 (2012).
19. А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, ЖЭТФ **141**, 294 (2012).

20. A. A. Demidov, Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova et al., Phys. Rev. B **70**, 134432 (2004).
21. Z. A. Kazei, A. A. Demidov, and N. P. Kolmakova, JMMM **258–259**, 590 (2003).
22. А. А. Демидов, *Автореферат кандатской диссертации*, М.: МГУ, 2004, 25 с.
23. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, М.: Мир, 1984, 335 с.
24. D. Neogy, K. N. Chattopadhyay, P. K. Chakrabartia et al., JMMM **154**, 127 (1996).
25. A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzera et al., Phys. Rev. B **76**, 165130 (2007).
26. C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino et al., J. Phys.: Condens. Matter. **13**, 8071 (2001).
27. B. Bleaney, J. F. Gregg, P. Hansen et al., Proc. R. Soc. Lond. **416**, 63 (1988).
28. А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов и др., ЖЭТФ **141**, 930 (2012).
29. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко и др., *Тезисы докладов 36-го совещания по физике низких температур НТ-36*, С-Петербург, 2012, с. 162.