Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 2, с. 72 – 80 © 2014 г. 25 января

Намагниченность, магнитоэлектрическая поляризация и теплоемкость $HoGa_3(BO_3)_4$

Н. В. Волков, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, А. И. Бегунов[+], *А. А. Демидов*[+1)], *К. Н. Болдырев*[*]

Институт физики им. Киренского СО РАН, 660038 Красноярск, Россия

[+]*Брянский государственный технический университет, 241035 Брянск, Россия*

[*]*Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Россия*

Поступила в редакцию 8 ноября 2013 г.

Проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование магнитных, магнитоэлектрических, тепловых и спектроскопических свойств монокристалла галлобората $HoGa_3(BO_3)_4$. Обнаружен большой магнитоэлектрический эффект, превышающий все известные значения в изоструктурных ферроборатах и алюмоборатах, кроме $HoAl_3(BO_3)_4$. Магнитоэлектрическая поляризация $HoGa_3(BO_3)_4$ $\Delta P_{ba}(B_a) \approx -1020$ мкКл/м^2 при $T = 5$ К в поле 9 Тл. Теоретическое рассмотрение, основанное на модели кристаллического поля для редкоземельного иона, позволило в едином подходе проинтерпретировать все измеренные свойства. Определены параметры кристаллического поля. Описаны температурные (3–300 К) и полевые (до 9 Тл) зависимости намагниченности, аномалия Шоттки на теплоемкости и ее сдвиг в поле $\mathbf{B}\|\mathbf{c}$. Для сравнения термодинамических свойств $HoGa_3(BO_3)_4$ и демонстрирующего рекордные значения поляризации $HoAl_3(BO_3)_4$ измерены теплоемкость $HoAl_3(BO_3)_4$ при разных B и температурная зависимость поляризации $\Delta P_b(T)$ в поле 9 Тл.

DOI: 10.7868/S0370274X14020039

Введение. Широко исследуемые в настоящее время редкоземельные бораты $RM_3(BO_3)_4$ (где R = Y, La–Lu; M = Fe, Al, Cr) имеют тригональную структуру и обладают важными в практическом отношении мультиферроэлектрическими свойствами (см., например, [1–7] и обзор [8]). Для боратов с двумя магнитными подсистемами (ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$) установлена принадлежность к мультиферроикам, в которых сосуществуют магнитные, электрические и упругие параметры порядка [1–3, 5–8]. Недавно представлена их квантовая теория магнитоэлектричества [9]. Бораты с одной магнитной подсистемой – алюмобораты $RAl_3(BO_3)_4$ – сочетают хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейные оптические свойства и, как было недавно установлено, характеризуются яркими магнитоэлектрическими свойствами [10–12].

Усилившийся интерес к боратам $RM_3(BO_3)_4$ связан с обнаружением в $HoAl_3(BO_3)_4$ гигантского магнитоэлектрического эффекта. Рекордная для мультиферроиков магнитоэлектрическая поляризация $HoAl_3(BO_3)_4$ в поле 7 Тл достигает $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -3600$ мкКл/м^2 при $T = 3$ К [11]. Она в разы превышает известные максимальные значения поляризации, в том числе и в ферроборатах. В работе [13] удалось обнаружить, что поляризация $HoAl_3(BO_3)_4$ достигает при $T = 5$ К в поле $B = 9$ Т значения $\Delta P_{ba}(B_a) \approx -5240$ мкКл/м^2, что существенно превышает величину предыдущего рекордного значения из [11].

Поскольку при замене в $RM_3(BO_3)_4$ магнитной подсистемы (Fe) на немагнитную (Al) магнитоэлектрический эффект достигает гигантских значений, вызывает интерес исследование и других подклассов боратов с одной магнитной подсистемой, в частности с ионом гольмия $HoM_3(BO_3)_4$. Это позволит провести их сравнение с рекордными характеристиками $HoAl_3(BO_3)_4$.

Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию магнитных, магнитоэлектрических, тепловых и спектроскопических свойств представителя нового подкласса боратов – галлобората $HoGa_3(BO_3)_4$ и их сравнению со свойствами $HoAl_3(BO_3)_4$.

Эксперимент. Монокристаллы $HoGa_3(BO_3)_4$ выращивались из растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута и молибдата лития [14] 68% масс. $[Bi_2Mo_3O_{12} + 2B_2O_3 + 0.3Ho_2O_3]$ + 32% масс. $HoGa_3(BO_3)_4$ по технологии, подробно описанной в работе [15]. Выращенные кристаллы размером

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

5–8 мм имели небольшую треугольную грань {0001} пинакоида, перпендикулярную оси C_3. Магнитные свойства и теплоемкость образца были исследованы с помощью PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур 2–300 К в магнитных полях до 9 Тл. Магнитоэлектрические исследования проводились путем измерения электрометром Keithley 6517B заряда между двумя контактами (нанесенными эпоксидной смолой с проводящим наполнителем), приложенными к противоположным сторонам плоскопараллельной пластинки. Спектры поглощения регистрировались в широком температурном (3.2–300 К) и спектральном (2000–25000 см$^{-1}$) диапазонах на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR со спектральным разрешением 0.1 см$^{-1}$. Для получения данных о порядке энергетических уровней основного состояния были зарегистрированы спектры поглощения линейно поляризованного света в геометрии $\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \perp c$ (σ-поляризация) и $\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \perp c$ (π-поляризация).

Методика расчетов. При расчетах использовались накопленный опыт и результаты успешных исследований изоструктурных галлоборату $HoGa_3(BO_3)_4$ соединений: $HoAl_3(BO_3)_4$ [13, 16, 17], ферроборатов $HoFe_3(BO_3)_4$ [18, 19] (а также с другими R; см., например, [3, 20]), парамагнитных цирконов RXO_4 (X = P, V) (см., например, [21]) и перовскита $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$ [22].

Для расчета магнитных характеристик и эффекта Зеемана применялся гамильтониан $\mathcal{H}$, включающий гамильтониан кристаллического поля (КП) $\mathcal{H}_{\rm CF}$, зеемановский член $\mathcal{H}_{\rm Z}$ и гамильтониан сверхтонкого взаимодействия $\mathcal{H}_{\rm HF}$:

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

$$\mathcal{H}_{\rm CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) + B_0^6 C_0^6 + \\ + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6), \tag{2}$$

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

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

В этих выражениях B_q^k – параметры КП для D_3-симметрии, C_q^k – неприводимые тензорные операторы, g_J – фактор Ланде, $\mathbf{J}$ – оператор углового момента R-иона, A_J – константа сверхтонкого взаимодействия ($A_J \approx 0.027$ см$^{-1}$ [23]), $\mathbf{I}$ – оператор ядерного спина.

Намагниченность парамагнитного $HoGa_3(BO_3)_4$ во внешнем поле $\mathbf{B}$ равна

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

Вклад Ho-подсистемы в теплоемкость $HoGa_3(BO_3)_4$ рассчитывался по 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. Описание магнитных свойств $HoGa_3(BO_3)_4$ необходимо начать с определения параметров КП B_q^k, поскольку именно КП, формирующее электронную структуру редкоземельного иона (его спектр и волновые функции), ответственно за анизотропию магнитных свойств. Отметим, что в литературе практически нет информации о физических свойствах галлоборатов (за исключением результатов исследований кристаллической структуры), что существенно усложняет задачу определения параметров КП для $HoGa_3(BO_3)_4$.

В работе [13] при интерпретации экспериментальных данных для температурных и полевых зависимостей намагниченности были определены параметры КП для иона Ho^{3+} в изоструктурном $HoAl_3(BO_3)_4$. Затем в [17] было установлено, что небольшое уточнение ($\sim 1-6\%$) параметров КП из [13] позволяет качественно описать поведение кривых магнитострикции $HoAl_3(BO_3)_4$, измеренных в [11], и при этом так же хорошо удается описать магнитные характеристики из [13]. В результате в качестве начальных значений параметров КП $HoGa_3(BO_3)_4$, с которых стартовала процедура минимизации соответствующей целевой функции, нами использовались параметры для изоструктурных $HoAl_3(BO_3)_4$ [13, 17], $YAl_3(BO_3)_4$:Ho^{3+} [24], а также $HoFe_3(BO_3)_4$ [18].

Интересно, что проведенные нами спектроскопические исследования показывают, что штарковская структура энергетических уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} в $HoGa_3(BO_3)_4$ несколько отличается от структуры в $HoAl_3(BO_3)_4$, которая совпадает с ранее определенной для $YAl_3(BO_3)_4$:Ho^{3+} [24]. При этом расстояния между соответствующими уровнями энергий в $HoGa_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ достаточно близки. Для $HoGa_3(BO_3)_4$ анализ измеренных спектров пропускания позволил идентифицировать следующие значения энергий основного мультиплета иона Ho^{3+} (здесь индекс "d" означает дублет): 0^d, 10.7, 13.2^d, 30.1, 109, 120.7^d, 152.5, 181.1^d, 209.3^d, 246.2, 267^d см$^{-1}$. Видно, что в нижней части мультиплета находятся дублет–синглет–дублет, а не дублет–дублет–синглет, как в демонстрирующем рекордные значения поляризации $HoAl_3(BO_3)_4$ (см. [24]).

Для определения параметров КП в целевую функцию закладывались информация об определенной структуре основного мультиплета (порядок синглетов и дублетов, значения энергий), а также данные о кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 3$ К в полях до 9 Тл и температурных зависимостях намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ от 3 до 300 К при $B = 0.1$ и 6 Тл. В результате, руководствуясь критериями описания $M_{c,\perp c}(T)$, $M_{c,\perp c}(B)$ и воспроизведением структуры основного мультиплета, мы выбрали набор, который позволяет наиболее хорошо описать всю совокупность экспериментальных данных (B_q^k в $см^{-1}$):

$$B_0^2 = 125,\ B_0^4 = -1740,\ B_3^4 = -206, \\ B_0^6 = 65,\ B_3^6 = -323,\ B_6^6 = 269. \tag{7}$$

Поскольку эти параметры были определены при расчетах на базисе основного мультиплета, они могут рассматриваться только как эффективные, пригодные для описания термодинамических свойств $HoGa_3(BO_3)_4$.

Набору параметров (7) соответствуют следующие значения энергий 17 нижних штарковских уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} в $HoGa_3(BO_3)_4$ ($B = 0$, $T = 3$ К): 0^d, 9.9, 12.4^d, 31, 97, 150^d, 202, 234^d, 275^d, 298, 311^d $см^{-1}$. Получаемая при расчете структура уровней основного мультиплета в точности воспроизводит определенную в эксперименте. Она близка к экспериментальным значениям энергий в нижней части мультиплета, которая в основном и ответственна за термодинамические свойства $HoGa_3(BO_3)_4$ в экспериментально исследованном диапазоне температур.

На рис. 1 представлены кривые намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ $HoGa_3(BO_3)_4$ при $T = 3$ и 295 К. Видно, что с ростом поля при $T = 3$ К они возрастают с разной скоростью, демонстрируя заметную анизотропию. Рассчитанные кривые намагничивания с параметрами (7) хорошо описывают соответствующие экспериментальные кривые при $T = 3$ и 295 К. Сравнение $M_{c,\perp c}(B)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ (см. рис. 1 в [13]) показывает, что замена Al^{3+} на Ga^{3+} приводит к небольшому уменьшению анизотропии. При этом $M_c(B)$ слабо ($\sim 3\%$), а $M_{\perp c}(B)$ заметно быстрее растет с полем, что приводит к уменьшению поля их сравнивания на 2.2 Тл. Эффект Зеемана, соответствующий рассчитанным $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 3$ К, представлен на вставке к рис. 1. Большее при $\mathbf{B}\|\mathbf{c}$, чем при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$, расщепление энергетических уровней иона Ho^{3+} определяет наблюдаемое поведение кривых $M_{c,\perp c}(B)$. Более быстрое возрастание с полем кривой $M_{\perp c}(B)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$, чем аналогичной кривой для $HoAl_3(BO_3)_4$, обусловлено большим расщеплением нижних уровней при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ (см. вставку к рис. 1 в [13]).

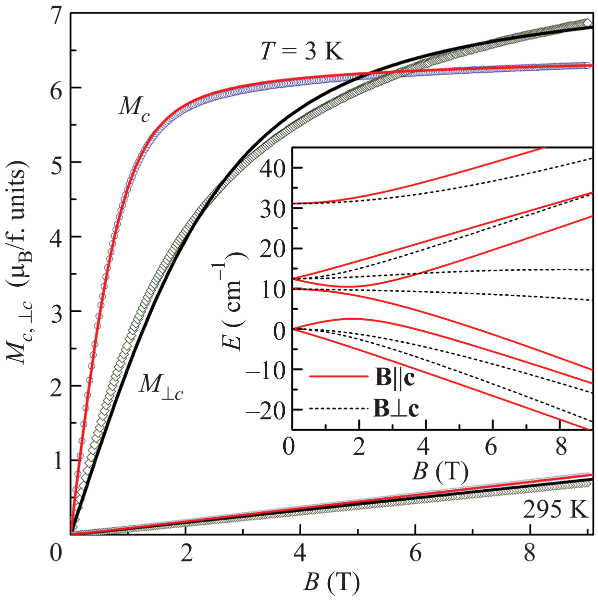

Рис. 1. Кривые намагничивания $HoGa_3(BO_3)_4$ для $\mathbf{B}\|\mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ при $T = 3$ и 295 К. Значки – экспериментальные данные, линии – расчет. На вставке показан эффект Зеемана при $T = 3$ К: приведено 6 нижних уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} для $\mathbf{B}\|\mathbf{c}$ (сплошные линии) и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ (штриховые линии)

На рис. 2 изображены температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ при $B = 0.1$ Тл. Видно, что рассчитанные кривые достаточно хорошо описывают экспериментальные. При этом, как и в $HoAl_3(BO_3)_4$, рассчитанная при самых низких температурах кривая $M_{\perp c}(T)$, отличаясь от экспериментальной кривой, стремится к постоянному значению $M_{\perp c} = 0.24\,\mu_B$/форм. ед. (вставка к рис. 2). Отметим, что, исходя из особенностей проведения измерений при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$, разориентация $\sim 5°$, которая могла бы объяснить наблюдаемое при низких T отличие в описании $M_{\perp c}(T)$, маловероятна.

Поскольку при низких температурах для соединений с ионом Ho^{3+} влияние сверхтонкого взаимодействия на магнитные характеристики возрастает и может стать определяющим, мы рассчитали $M_{c,\perp c}(T)$ с учетом сверхтонкого взаимодействия (4). Как и в случае с $HoAl_3(BO_3)_4$, расчеты показали возможность небольшого возрастания $M_{\perp c}(T)$ только при $T < 1.7$ К (зеленая кривая на встав-

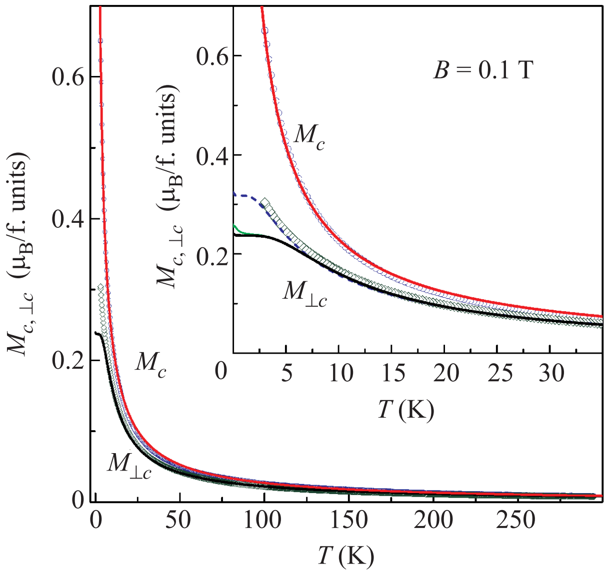

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$ при $B = 0.1$ Тл. Значки – экспериментальные данные, линии – расчет. На вставке показана низкотемпературная область $M_{c,\perp c}(T)$ (зеленая кривая – расчет с учетом сверхтонкого взаимодействия, синяя штриховая – расчет с параметрами КП, дающими $\Delta \sim 6\,\text{см}^{-1}$)

ке к рис. 2). Таким образом, учет сверхтонкого взаимодействия в форме (4) с $A_J \approx 0.027\,\text{см}^{-1}$ [23] не приводит к существенному улучшению описания $M_{\perp c}(T)$ при самых низких T. Также 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, [25]). Параметры спин-гамильтониана для $HoGa_3(BO_3)_4$ неизвестны. Поэтому расчет был проведен с параметрами для $HoVO_4$ [25]. Установлено, что учет ядерного зеемановского взаимодействия в поле $B = 0.1$ Тл может привести к лучшему описанию $M_{\perp c}(T)$, только если параметр $\gamma_\perp/2\pi$ увеличить в 5 раз (для $HoVO_4$ $\gamma_\perp/2\pi = 1527$ МГц/Тл [25]). В результате возможное в дальнейшем определение параметров спин-гамильтониана для $HoGa_3(BO_3)_4$ позволит более точно установить степень ответственности сверхтонкого взаимодействия за наблюдаемое отличие экспериментальной и теоретической кривых $M_{\perp c}(T)$ при $T < 3$ К.

Вариации с параметрами КП показали, что можно добиться существенно лучшего описания $M_{\perp c}(T)$. Для этого необходимо, чтобы расщепление между нижними уровнями составляло $\Delta \sim 6\,\text{см}^{-1}$ вместо экспериментально определенных $10.7\,\text{см}^{-1}$. Рассчитанная с параметрами КП, дающими $\Delta \sim 6\,\text{см}^{-1}$, кривая $M_{\perp c}(T)$ в точности описывает экспериментальную (штриховая линия на вставке к рис. 2) и выходит на постоянное значение $M_{\perp c} = 0.32\,\mu_B$/форм. ед. При этом улучшается и описание полевой зависимости $M_{\perp c}(B)$. Однако $\Delta \sim 6\,\text{см}^{-1}$ обусловливает аномалию Шоттки на кривой теплоемкости $C(T)$ вблизи 3.5 К вместо экспериментальных 7.8 К (см. ниже). Учитывая данные отличия в описании Δ_{exp} и аномалии Шоттки, мы выбрали параметры КП (7), которые в среднем хорошо описывают всю совокупность измеренных характеристик и существенно ближе к определенным в эксперименте значениям энергий.

Из представленных на рис. 3 зависимостей $M_{c,\perp c}(T)$ при больших полях ($B = 3$, 6 и 9 Тл,

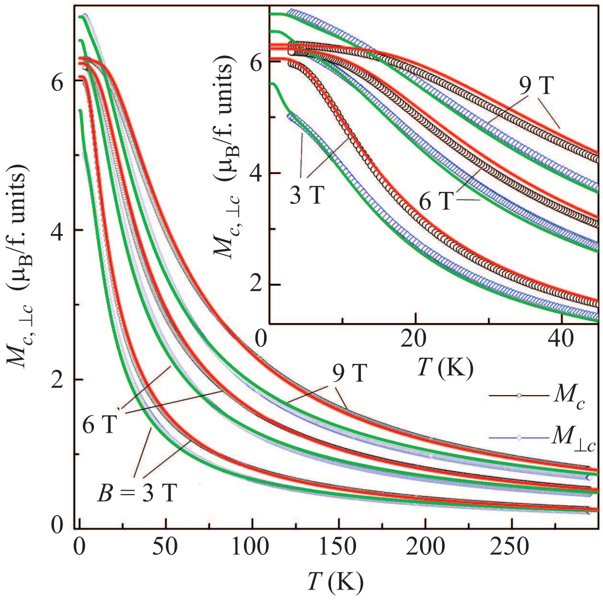

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$ при $B = 3$, 6 и 9 Тл. Значки – экспериментальные данные, линии – расчет (красные – $M_c(T)$, зеленые – $M_{\perp c}(T)$). На вставке – низкотемпературная область $M_{c,\perp c}(T)$

видно, что при низких температурах (вставка к рис. 3) анизотропия кривых $M_{c,\perp c}(T)$ при разных B существенно меняется. При этом она хорошо описывается во всем диапазоне температур. Расчет при $T < 3$ К позволяет предсказать вид $M_{c,\perp c}(T)$ в не исследованном экспериментально температурном диапазоне. Анализ значений $M_c/M_{\perp c}$ показывает уменьшение магнитной анизотропии по сравнению с $HoAl_3(BO_3)_4$. При $T = 3$ К имеем (в скобках приведены значения для $HoAl_3(BO_3)_4$) $M_c/M_{\perp c} = 2.14$ (2.83), 1.16 (1.32), 0.98 (1.05) и 0.92 (0.98) для $B = 0.1$, 3, 6 и 9 Тл, соответственно. При $T = 15\,\text{K}$ отношение $M_c/M_{\perp c}$ = 1.26 (1.43), 1.19 (1.31), 1.07 (1.14) и 1 (1.04) для $B = 0.1$, 3, 6 и 9 Тл, соответственно.

Показанные на рис. 4 экспериментальные зависимости $M_c - M_{\perp c}(T)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$ (светлые значки) и $HoAl_3(BO_3)_4$ (темные значки) при $B = 0.1$, 3, 6 и 9 Тл позволяют понять, как зависит магнитная анизотропия от температуры и поля в данных соединениях. Видно, что кривые $M_c - M_{\perp c}(T)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$ идут ниже (анизотропия меньше) соответствующих кривых для $HoAl_3(BO_3)_4$, за исключением высокотемпературных участков для $B = 6$ Тл (при $T > 120\,\text{K}$) и $B = 9$ Тл (при $T > 75\,\text{K}$). Также в $HoGa_3(BO_3)_4$ немного расширился по сравнению с $HoAl_3(BO_3)_4$ диапазон низких температур для $B = 9$ Тл, при которых $M_c < M_{\perp c}$ и появился участок, где $M_c < M_{\perp c}$ для $B = 6$ Тл, причем очень близкий по значениям к кривой для $B = 9$ Тл в $HoAl_3(BO_3)_4$. В результате при $T = (3{-}6)\,\text{K}$ магнитная анизотропия, имеющая место в $HoAl_3(BO_3)_4$ при 9 Тл, совпадает с анизотропией в $HoGa_3(BO_3)_4$ при 6 Тл. Соответственно совпадают и приведенные выше значения при $T = 3\,\text{K}$: $(M_c/M_{\perp c})^{\text{HoGa}}_{6\,\text{Тл}} = (M_c/M_{\perp c})^{\text{HoAl}}_{9\,\text{Тл}}$.

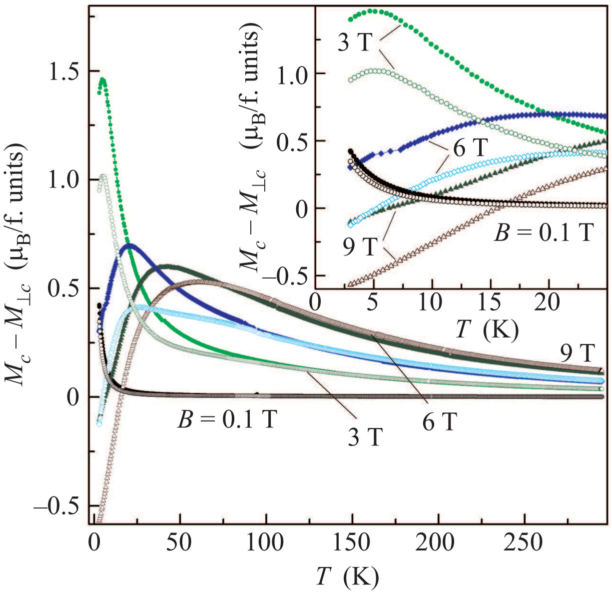

Рис. 4. Экспериментальные температурные зависимости $M_c - M_{\perp c}(T)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$ (светлые значки) и $HoAl_3(BO_3)_4$ (темные значки) при $B = 0.1$, 3, 6 и 9 Тл. На вставке – низкотемпературная область $M_c - M_{\perp c}(T)$

Отметим, что с повышением температуры для каждого значения B имеется температура, начиная с которой отличие в анизотропии $HoGa_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ сильно уменьшается, а для малых B практически исчезает. При этом с ростом поля такая температура меняется немонотонно: $T \approx 40$, 140, 120 и 75 K для $B = 0.1$, 3, 6 и 9 Тл соответственно.

Экспериментальные данные для теплоемкости $HoGa_3(BO_3)_4$ при $B = 0$ в магнитном поле вдоль оси c представлены на рис. 5a. Хорошо видные широкие пики на кривых $C_p(T)$ вблизи 7.8 K (для $B = 0$) и 9 K (для $B_c = 3$ Тл) являются аномалиями Шоттки. Используя определенные при описании магнитных характеристик и расщеплений основного мультиплета параметры КП (7), мы рассчитали вклад Ho-подсистемы $C_{\text{Ho}}(T)$ в теплоемкость с учетом (сплошные линии) и без учета (пунктир) сверхтонкого взаимодействия (см. рис. 5a). Видно, что пики на рас-

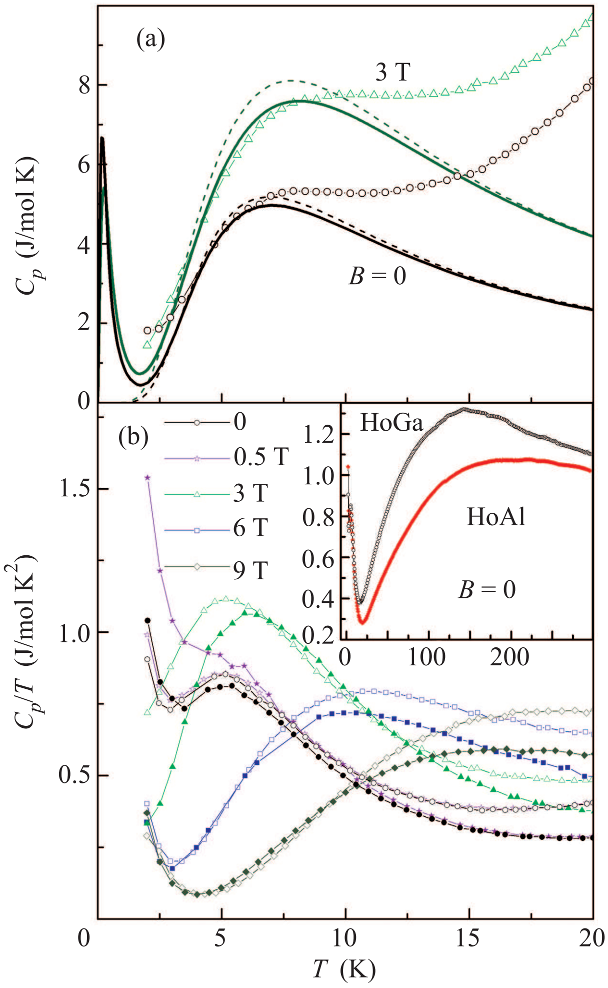

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) Теплоемкость $C_p(T)$ $HoGa_3(BO_3)_4$ при $B_c = 0$ и 3 Тл, $T = (2{-}20)\,\text{K}$ и вклад $C_{\text{Ho}}(T)$ в теплоемкость Ho-подсистемы, рассчитанный с учетом (сплошные кривые) и без учета (пунктир) сверхтонкого взаимодействия. (b) – Теплоемкость $C_p/T(T)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$ (светлые значки) и $HoAl_3(BO_3)_4$ (темные значки) при $B_c = 0$, 0.5, 3, 6 и 9 Тл

считанных без учета сверхтонкого взаимодействия кривых (пунктирные линии) близки к экспериментальным и смещаются в соответствии с экспериментом при $\mathbf{B}\|\mathbf{c}$ в сторону больших T. Расчеты показывают, что наблюдаемая аномалия Шоттки связана с перераспределением населенностей двух нижних дублетов. Ее положение по температуре определяется расстоянием между ними. Учет сверхтонкого взаимодействия в виде (4) приводит к расщеплению уровней (на 8 компонент, для $^{165}\mathrm{Ho}\, I = 7/2$) и, как следствие, к появлению дополнительных резких пиков (аномалий Шоттки) на кривых $C_{\mathrm{Ho}}(T)$ вблизи 0.2 K. При этом описание экспериментальных широких пиков несколько улучшается.

Поскольку наличие и положение аномалий Шоттки очень чувствительны к конкретным значениям расстояний между нижними уровнями, вызывает интерес сравнение кривых теплоемкостей для $HoGa_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$. Данные кривые для $HoGa_3(BO_3)_4$ (светлые значки) и $HoAl_3(BO_3)_4$ (темные значки) в координатах $C_p/T(T)$ для $B = 0, 0.5, 3, 6, 9$ Тл ($\mathbf{B}\|\mathbf{c}$) и $T = (2{-}20)$ K приведены на рис. 5b (на вставке – для $B = 0$ до 300 K). Видно, что для $B = 0$, 0.5 и 3 Тл отличие теплоемкостей двух соединений наблюдается и при низких T, и при приближении к 20 K. Для больших полей ($B = 6$ и 9 Тл) оно проявляется с возрастанием температуры. Это говорит об отличающемся поведении энергетических уровней основных мультиплетов иона Ho^{3+} в $HoGa_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ во внешнем магнитном поле и, как следствие, о разном магнитном вкладе в теплоемкость. Ранее отмечалось, что из спектроскопических исследований нами также установлены отличия в структуре основных мультиплетов галлобората и алюмобората гольмия. Из рис. 5b хорошо видно, что в результате действия малого поля $B = 0.5$ Тл и сверхтонкого взаимодействия, по-разному расщепляющих нижние уровни в этих двух соединениях, для $HoAl_3(BO_3)_4$ происходит сглаживание широкого пика при 5.5 K, а низкотемпературный резкий пик начинается при чуть больших температурах, чем в $HoGa_3(BO_3)_4$, для которого разница в поведении $C_p/T(T)$ при $B = 0$ и 0.5 Тл мало заметна. При $B = 6$ и 9 Тл отличия в нижней части мультиплетов на фоне действия большого внешнего поля не видны. Вместе с тем с ростом T проявляются отличия в заселенности средней части мультиплетов. Это и приводит к отличию теплоемкостей при приближении к 20 K. Измерения до 300 K при $B = 0$ (вставка к рис. 5b) демонстрируют схожий характер зависимостей $C_p/T(T)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$. При этом наблюдается существенное количественное отличие.

Из вышеизложенного понятно, что $HoGa_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ демонстрируют достаточно близкие магнитные свойства. Однако при этом они имеют заметные отличия в анизотропии магнитных свойств и вкладе магнитной подсистемы в теплоемкость. Последнее является эффектом изменившегося КП и, как следствие, изменившейся структуры основного мультиплета иона Ho^{3+} (порядка следования дублетов и синглетов расщеплений между уровнями). Рассмотрим, как повлияли на рекордные магнитоэлектрические свойства $HoAl_3(BO_3)_4$ замена Al^{3+} на Ga^{3+}, изменившиеся КП и магнитная анизотропия.

На рис. 6 изображены полевые зависимости поперечной ($\Delta P_{ba}(B_a)$ и $\Delta P_{bc}(B_c)$) и продольной ($\Delta P_{bb}(B_b)$) поляризации $HoGa_3(BO_3)_4$ при разных T. Как и в $HoAl_3(BO_3)_4$, с ростом поля здесь наблюдается сильный рост анизотропных кривых $\Delta P_b(B_{abc})$. Обнаруженная при $T = 5$ K в поле $B = 9$ Тл поперечная поляризация достигает значения $\Delta P_{ba}(B_a) \approx -1020$ мкКл/м^2. Эта величина существенно превышает все известные значения для ферроборатов (~ 300 мкКл/м^2 в $NdFe_3(BO_3)_4$ [2], ~ 300 мкКл/м^2 $HoFe_3(BO_3)_4$ [26] и ~ 500 мкКл/м^2 в $SmFe_3(BO_3)_4$ [27]) и большинства алюмоборатов ($\sim$750 мкКл/м^2 в $TmAl_3(BO_3)_4$ [10, 12] и ~ 140 мкКл/м^2 в $ErAl_3(BO_3)_4$ [12]). К данному моменту она является вторым результатом среди боратов $RM_3(BO_3)_4$, уступая только рекордному для мультиферроиков значению ~ 5240 мкКл/м^2 в $HoAl_3(BO_3)_4$ [13].

Таким образом, установлено, что в боратах RM3(BO3)4 с одной магнитной подсистемой реализуются предполагавшиеся нами большие значения магнитоэлектрического эффекта при замене Fe-подсистемы не только на алюминиевую, но и на галлиевую. При этом вызывает дополнительный интерес не только обнаруженное большое значение $\Delta P_{ba}(B_a)$, но и достаточно сильное (~ 5 раз) уменьшение поляризации по сравнению с $HoAl_3(BO_3)_4$. Мы проверили возможность влияния на полученный результат инверсионного двойникования в монокристаллах $HoGa_3(BO_3)_4$. Рентгеновские исследования фактора двойникования в $HoGa_3(BO_3)_4$ показали, что он на 100% правый. Отметим, что аналогичное исследование для монокристаллов $HoAl_3(BO_3)_4$ показало, что он на 100% левый.

Ранее в ряде работ отмечалось существование корреляций магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств $RM_3(BO_3)_4$. Например, в $TmAl_3(BO_3)_4$ [10] и $HoAl_3(BO_3)_4$ [11] обнаружена корреляция между полевыми зависимостями поляризации и магнитострикции. Для ферроборатов установлена аналогич-

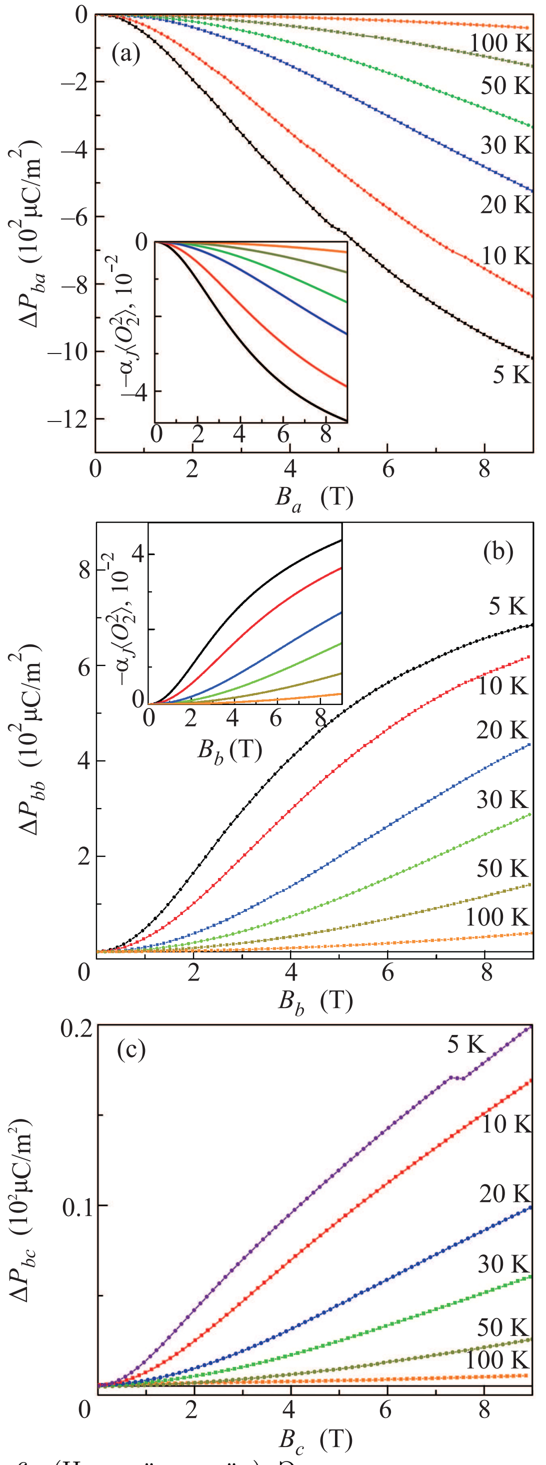

Рис. 6. (Цветной онлайн) Экспериментальные полевые зависимости поперечной (a), (c) и продольной (b) электрической поляризации $HoGa_3(BO_3)_4$ при указанных температурах. На вставках – полевые зависимости мультипольного момента $-\alpha_J\langle O_2^2\rangle$ иона Ho^{3+} в $HoGa_3(BO_3)_4$ для $\mathbf{B}\|\mathbf{a}$ (a) и $\mathbf{B}\|\mathbf{b}$ (b) (кривые для соответствующих температур показаны одинаковым цветом)

ная корреляция [8, 26]. В [17] были рассчитаны полевые и температурные зависимости мультипольных моментов иона Ho^{3+} в $HoAl_3(BO_3)_4$, которые позволили описать магнитострикцию из [11]. Учитывая установленную корреляцию магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, мы провели аналогичные сделанным в [17] расчеты для $HoGa_3(BO_3)_4$ и сравнили их результаты с зависимостями $\Delta P(B)$ (магнитоупругий гамильтониан и выражение для магнитострикции см. в [17, 28]). Согласно [17] наибольшие мультипольные моменты $-\alpha_J\langle O_2^2\rangle$ и $-\beta\langle O_4^2\rangle$ ответственны за поведение магнитострикции $HoAl_3(BO_3)_4$ при направлении поля в базисной плоскости. На вставках к рис. 6a и b приведены полевые зависимости актуального момента $-\alpha_J\langle O_2^2\rangle$, рассчитанного с параметрами КП (7), для $\mathbf{B}\|\mathbf{a},\mathbf{b}$ при тех же T, что и $\Delta P_b(B_{a,b})$. Видно, что характер изменения с полем и температурой момента $-\alpha_J\langle O_2^2\rangle$ находится в полном качественном согласии с зависимостью $\Delta P_b(B_{a,b})$. Он предсказывает аналогичный нелинейный вид не исследованной экспериментально магнитострикции $\Delta b/b$. Полевые зависимости второго наибольшего момента, $-\beta_J\langle O_4^2\rangle$, близки к показанным значимостям для $-\alpha_J\langle O_2^2\rangle$. Отметим, что моменты $-\alpha_J\langle O_2^2\rangle$ и $-\beta_J\langle O_4^2\rangle$, как и $\Delta P_b(B_{a,b})$, имеют противоположные знаки при $\mathbf{B}\|\mathbf{a}$ и $\mathbf{B}\|\mathbf{b}$. Соответственно ожидаются противоположные знаки и у магнитострикции для этих двух направлений поля. При $\mathbf{B}\|\mathbf{a}$ актуальные моменты изменяются с полем несколько сильнее, чем при $\mathbf{B}\|\mathbf{b}$. Соответственно и значение магнитострикции $\Delta b/b$ при $\mathbf{B}\|\mathbf{a}$ должно быть больше, чем при $\mathbf{B}\|\mathbf{b}$. Последнее коррелирует с соотношениями поляризаций при $\mathbf{B}\|\mathbf{a},\mathbf{b}$ и результатами [11].

На рис. 7 приведены температурные зависимости поляризации $\Delta P_b(T)$ для $HoGa_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ в поле $B_a = 9$ Тл, при котором наблюдаются максимальные значения ΔP_b. Прослеживается нелинейное уменьшение $\Delta P_b(T)$, обусловленное возрастающей с ростом температуры заселенностью возбужденных состояний основных мультиплетов иона Ho^{3+}. Можно полагать, что разная скорость уменьшения $\Delta P_b(T)$ связана с установленными отличиями структур основных мультиплетов и разным их поведением в поле $B_a = 9$ Тл. Если, используя данные зависимости, построить температурную зависимость $\Delta P_b^{\mathrm{HoAl-HoGa}}(T) = \Delta P_b^{\mathrm{HoAl}} - \Delta P_b^{\mathrm{HoGa}}$ и сравнить ее с температурной зависимостью, отражающей разницу магнитных анизотропий в том же поле 9 Тл, $\Delta M^{\mathrm{HoGa-HoAl}}(T) = (M_c - M_{\perp c})^{\mathrm{HoGa}} - (M_c - M_{\perp c})^{\mathrm{HoAl}}$ (см. рис. 4), то будет заметна хорошая корреляция этих кривых (вставка к рис. 7). Видно, что чем боль-

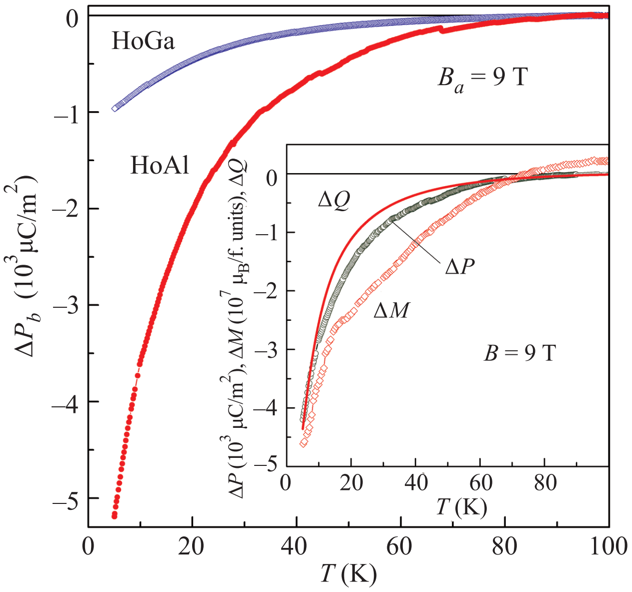

Рис. 7. (Цветной онлайн) Экспериментальные температурные зависимости $\Delta P_b(T)$ для HoGa$_3$(BO$_3$)$_4$ (светлые значки) и HoAl$_3$(BO$_3$)$_4$ (темные значки) при B_a = 9 Тл. На вставке – температурные зависимости $\Delta P_b^{\mathrm{HoAl-HoGa}}(T)$, $\Delta M^{\mathrm{HoGa-HoAl}}(T)$ и $270\Delta Q^{\mathrm{HoAl-HoGa}}(T)$ (красная кривая) при $B = 9$ Тл

ше отличие в анизотропии намагниченности, тем больше $\Delta P_b^{\mathrm{HoAl-HoGa}}$. Отметим, что для построения этих зависимостей в одной системе координат для $\Delta M^{\mathrm{HoGa-GoAl}}(T)$ достаточно учесть простой коэффициент 10^4. На вставке к рис. 7 также приведена рассчитанная температурная зависимость разницы актуальных моментов $-\alpha_J\langle O_2^2\rangle$ в двух соединениях: $\Delta Q^{\mathrm{HoAl-HoGa}}(T) = -\alpha_J\langle O_2^2\rangle^{\mathrm{HoAl}} + \alpha_J\langle O_2^2\rangle^{\mathrm{HoGa}}$, при $B_a = 9$ Тл. Она хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями $\Delta P_b^{\mathrm{HoAl-HoGa}}(T)$ и $\Delta M^{\mathrm{HoGa-HoAl}}$. Хорошая корреляция данных температурных зависимостей позволяет сделать вывод о большом влиянии на магнитоэлектрические свойства изменившегося (вследствие замены Al^{3+} на Ga^{3+}) КП, которое формирует электронную структуру иона Ho^{3+} (его спектр и волновые функции) и ответственно за анизотропию магнитных свойств.

Заключение. Итак, в настоящей работе проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств HoGa$_3$(BO$_3$)$_4$. Установлено, что в HoGa$_3$(BO$_3$)$_4$ реализуется большой магнитоэлектрический эффект, уступающий среди боратов RM$_3$(BO$_3$)$_4$ только HoAl$_3$(BO$_3$)$_4$. Найденные параметры КП позволили в едином подходе проинтерпретировать все измеренные свойства HoGa$_3$(BO$_3$)$_4$ и обнаруженные особенности. Проведено сравнение исследованных свойств HoGa$_3$(BO$_3$)$_4$ со свойствами HoAl$_3$(BO$_3$)$_4$. Установлена хорошая корреляция $\Delta P_b^{\mathrm{HoAl-HoGa}}(T)$ с зависимостью, отражающей разницу магнитных анизотропий $\Delta M^{\mathrm{HoGa-HoAl}}(T)$ при $B = 9$ Тл. Сделан вывод о сильном влиянии на магнитоэлектрические свойства КП, которое формирует электронную структуру R-иона и ответственно за анизотропию магнитных свойств.

Обнаружение больших значений магнитоэлектрического эффекта в HoM$_3$(BO_3)$_4$ (M = Al и Ga) вызывает интерес к дальнейшему исследованию и других возможных подклассов боратов RM$_3$(BO$_3$)$_4$ с одной магнитной подсистемой, особенно с ионом гольмия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект #13-02-12442 офи_м2) и гранта Президента РФ МК-1700.2013.2 (К.Н.Б.).

1. A. K. Звездин, C. C. Кротов, A. M. Кадомцева, Г. П. Воробьев, A. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, Е. А. Попова, Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. A. K. Звездин, Г. П. Воробьев, A. M. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, A. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, A. B. Кувардин, Е. А. Попова, Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
3. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev, A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, I. A. Gudim, L. N. Bezmaternykh, N. Tristan, Yu. Skourski, B. Buechner, C. Hess, and R. Klingeler, Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
4. E. A. Popova, N. I. Leonyuk, M. N. Popova, E. P. Chukalina, K. N. Boldyrev, N. Tristan, R. Klingeler, and B. Buchner, Phys. Rev. B **76**, 054446 (2007).
5. A. A. Мухин, Г. П. Воробьев, B. Ю. Иванов, A. M. Кадомцева, A. C. Нарижная, A. M. Кузьменко, Ю. Ф. Попов, Л. Н. Безматерных, И. A. Гудим, Письма в ЖЭТФ **93**, 305 (2011).
6. J. E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia, C. Mazzoli, J. Herrero-Martin, R. Feyerherm, E. Dudzik, C. Hess, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Buchner, and J. Geck, Phys. Rev. Lett. **109**, 267202 (2012).
7. A. V. Malakhovskii, A. L. Sukhachev, and A. Yu. Strokova, Phys. Rev. B **88**, 075103 (2013).
8. A. M. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, A. П. Пятаков, C. C. Кротов, K. И. Камилов, B. Ю. Иванов, A. A. Мухин, A. K. Звездин, A. M. Кузьменко, Л. Н. Безматерных, И. A. Гудим, B. Л. Темеров, ФНТ **36**, 640 (2010).
9. A. I. Popov, D. I. Plokhov, and A. K. Zvezdin, Phys. Rev. B **87**, 024413 (2013).
10. R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **81**, 220402 (2010).

11. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **83**, 180417(R) (2011).
12. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, and C. W. Chu, J. of Phys.: Conf. Ser. **400**, 032046 (2012).
13. А. И. Бегунов, А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013).
14. L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, I. A. Gudim, and N. A. Stolbovaya, Crystall. Rep. **50**, 97 (2005).
15. V. L. Temerov, A. E. Sokolov, A. L. Sukhachev, A. F. Bovina, I. S. Edelman, and A. V. Malakhovskii, Crystall. Rep. **53**, 1157 (2008).
16. A. I. Begunov, A. A. Demidov, I. A. Gudim, E. V. Eremin, and D. V. Volkov, *Abstract of V Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism": Nanomagnetism (EASTMAG – 2013)*, Vladivostok (2013), p. 194.
17. А. И. Бегунов, Д. В. Волков, А. А. Демидов, ФТТ **56** (2014) (в печати).
18. А. А. Демидов, Д. В. Волков, ФТТ **53**, 926 (2011).
19. А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, ЖЭТФ **142**, 928 (2012).
20. А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, ЖЭТФ **141**, 294 (2012).
21. A. A. Demidov, Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, J.-M. Broto, and H. Racoto, Phys. Rev. B **70**, 134432 (2004).
22. Z. A. Kazei, A. A. Demidov, and N. P. Kolmakova, JMMM **258–259**, 590 (2003).
23. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, М. (1984), 335 с.
24. A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzera, N. Magnani, I. Foldvari, and E. Beregi, Phys. Rev. B **76**, 165130 (2007).
25. B. Bleaney, J. F. Gregg, P. Hansen, C. H. A. Huan, M. Lazzouni, M. J. M. Leask, I. D. Morris, and M. R. Wells, Proc. R. Soc. Lond. **416**, 63 (1988).
26. А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. К. Звездин, И. А. Гудим, В. Л. Темеров, Л. Н. Безматерных, ЖЭТФ **141**, 930 (2012).
27. Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, А. К. Звездин, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, И. А. Гудим, ЖЭТФ **138**, 226 (2010).
28. A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, L. V. Takunov, and D. V. Volkov, Physica B **398**, 78 (2007).