

Упругие, магнитоупругие, магнитопьезоэлектрические и магнитодиэлектрические характеристики $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

И. В. Билыч, М. П. Колодяжная, К. Р. Жеков, Г. А. Звягина, В. Д. Филь

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
Харьков, 61103, Украина
E-mail: fil@ilt.kharkov.ua*

И. А. Гудим

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, Красноярск, 660036, Россия

Статья поступила в редакцию 9 апреля 2020 г., опубликована онлайн 22 июля 2020 г.

В монокристаллах алюмобората гольмия измерены основные модули упругости и пьезоэлектрический модуль. Изучены перенормировки диэлектрической проницаемости, пьезоотклика и скоростей звука, вызываемые развитием в образце нематоподобной парамагнитной фазы. Обнаружена значительная вариативность результатов, возникающая, предположительно, вследствие зависимости траектории движения директора нематоподобной фазы при воздействии внешних полей от случайных дефектов термоупругого происхождения. Показано, что выше 5 К температурные зависимости изучаемых параметров хорошо описываются с использованием известного спектра основного мультиплета ионов гольмия, формируемого взаимодействием с кристаллическим полем. Проведены измерения изменений скорости C_{44} -моды в субкельвиновой области температур.

Ключевые слова: магнитоэлектрические эффекты, пьезоэлектрические эффекты, магнитоупругие эффекты, мультиферроики.

Введение

Соединение $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ привлекло значительное внимание благодаря своим выдающимся магнитоэлектрическим характеристикам. Согласно литературным данным [1], стимулированная магнитным полем электрическая поляризация для некоторых геометрических конфигураций при низких температурах (5 К) в поле ~ 9 Тл достигает рекордных значений ~ 5000 мкКл/м². Интерес к исследованиям магнитоэлектрических эффектов стимулируется предполагаемыми возможностями их использования в бездиссипативных системах записи-считывания информации. Наиболее привлекательными объектами здесь являются так называемые сегнетомагнетики (или мультиферроики) — вещества, сочетающие в себе антиферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства. Магнитоэлектрический отклик в них возникает за счет действия собственного обменного поля, используемое в экспериментах внешнее поле нужно, в первую очередь, лишь для монодоменизации. Алюмоборат гольмия вплоть до субкельвиновых температур парамагнитен, в нем не наблюдалось каких-либо признаков магнитного упорядочения, и поэтому магнитоэлектрический отклик (электрическая поляризация) по-

является только лишь во внешнем поле. Тем не менее, исследование монокристаллов $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ представляет значительный интерес, так как позволяет глубже понять физические механизмы появления электрической поляризации под действием магнитного поля.

Ниже кратко изложена доступная к настоящему времени информация, относящаяся к кругу вопросов, обсуждаемых в статье.

1. Подробно изучены поляризационные характеристики, относящиеся в основном к температурному и магнитополовому поведению поляризации, появляющейся при наложении магнитного поля в базисной плоскости [1–5]. Качественно результаты, приведенные в этих работах, близки, однако наблюдается существенный разброс количественных данных: поляризации, измеренные в идентичных условиях и на образцах общего происхождения, отличаются в несколько раз. Авторы [4] считают причиной такого поведения различное соотношение энантиоморфных фаз. Как обнаружено в настоящей работе, существенным является также и предыстория — на одном и том же образце результаты, получаемые в различных измерительных циклах, могут различаться. Это наблюдение проиллюстрировано ниже результатами однотипных экспериментов, выполненных как с трехмесячным

интервалом (рис. 1, 3–5), так и в один и тот же день, но разделенных циклами нагрев–охлаждение (рис. 7).

2. В работах [2, 4] изучением магнитострикционных эффектов получены данные об интенсивности магнитоупругого взаимодействия. Порядок величины магнитострикционных деформаций оказался на уровне, приближающемся к гигантскому ($\sim 10^{-4}$ при 6 Тл).

3. Магнитодиэлектрический эффект изучен в [3, 4]. При гелиевых температурах наблюдалось полезависимое изменение диэлектрической проницаемости в базисной плоскости порядка нескольких процентов.

4. Параметры кристаллического поля, энергетическая структура основного термина 5I_8 ($S = 2, L = 6, J = 8, g_J = 5/4$) иона Ho^{3+} и расчеты на их основе магнитной восприимчивости и магнитострикции обсуждены в [1, 6, 7]. Несколько иное положение уровней энергии основного термина при сохранении той же систематики получено при изучении оптических спектров разбавленного гольмием алюмобората иттрия [8].

Подытоживая приведенную информацию, можно констатировать полное отсутствие экспериментальных данных о величине и поведении упругих и пьезоэлектрических модулей. Имеется всего одна работа, посвященная теоретическому расчету этих характеристик в рамках метода функционала плотности [5]. В настоящем сообщении частично устраняется этот пробел. Кроме определения величин искомых модулей, значительное внимание уделено исследованию температурных и магнитопольевых зависимостей диэлектрической проницаемости, пьезомодуля и скорости звука, включая анизотропию по отношению к направлению магнитного поля.

Модули упругости и пьезомодуль

Образцы для исследований вырезались из монокристаллического слитка, выращенного по технологии, описанной в [9], и ориентировались рентгеновским методом. Точность ориентировки $\sim 1^\circ$, характерные размеры образцов ~ 3 мм. Абсолютные скорости звука s измерены на установке, описанной в [10] на частотах ~ 55 МГц при температуре жидкого азота. Точность измерений $\sim 0,5\%$. Результаты приведены в табл. 1.

Алгоритм определения модулей упругости и пьезомодуля для конкретной тригональной кристаллографической группы $R32$ приведен в [11]. При вычислениях использованы рентгеновская плотность $\rho = 4,46$ г/см³ и диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 26$ [4]. Результаты представлены в табл. 2.

Ошибки определения численных значений (за исключением отмеченных случаев) — на уровне 1%.

Таблица 2. Модули упругости (ГПа) и пьезомодуль (К/м²) в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Модуль	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{14}	e_{11}
Наши данные	409	248	72	217	31 ± 5	$1,56 \pm 0,2$
Расчет [5]	395	173	64	131	10	1,75

Таблица 1. Скорости звука в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В индикации мод первый индекс соответствует направлению распространения колебаний, второй — ориентации смещения на возбуждающем интерфейсе

Мода	u_{zz}	u_{zy}	u_{xx}	u_{yy}	u_{yz}	u_{yx}
s (10^5 см/с)	7,46	4,03	9,70	9,61	3,95	4,88

Модуль C_{14} определяется из соотношения:

$$C_{14} = C_{44} \sqrt{1 - (s_{yz} / s_{zy})^2} \left[(s_{yy} / s_{zy})^2 - 1 \right],$$

поэтому точность его определения невысока. Подчеркнем, что надежное выполнение в экспериментах необходимого условия $s_{yz} / s_{zy} < 1$ подтверждает заявляемую точность измерительной процедуры. Величина пьезомодуля находилась из соотношения $e_{11}^2 = (s_{xx}^2 - s_{yy}^2 + s_{zy}^2 - s_{yz}^2) \epsilon \rho / 4\pi$, и его точность определялась соотношением скоростей продольных мод и погрешностями их определения. Искомый пьезомодуль также оценен сравнением потенциалов, возбуждаемых одной и той же деформацией, в α -кварце и изучаемом образце. С учетом геометрических факторов получен практически идентичный результат $e_{11} \approx 1,6 \pm 0,2$. В этих измерениях разброс оценок связан с невозпроизводимостью характеристик акустических склеек. Расчет [5] качественно вполне удовлетворительно согласуется с экспериментом, подтверждающим повышенную жесткость кристаллов по отношению к деформациям растяжения–сжатия в базисной плоскости.

Магнетоемкость и магнитопьезоэлектрический эффект

Под терминами магнетоемкость и магнитопьезоэлектрический эффект подразумеваются скоррелированные с эволюцией состояния магнитной подсистемы изменения диэлектрической проницаемости ϵ и пьезомодуля e . Например, в изоструктурных изучаемому соединению ферроборатах эффективные значения ϵ и e заметно возрастают при антиферромагнитном упорядочении [12–14]. Наложение внешнего магнитного поля также приводит к изменениям диэлектрического и пьезоэлектрического откликов. Общая причина существования таких корреляций — так называемая восприимчивость вращения. Если несущий магнитный момент ион не находится в S -состоянии, то создающее орбитальный момент электронное облако представляет собой достаточно жесткое асферичное образование типа «веретено», ориентация которого определяется кристаллическим полем. При не

слишком большой анизотропии последнего веретено поворачивается под действием внешних полей (электрического, упругого и магнитного), деформируя при этом решетку. В результате появляется поляризация, изменяются ϵ и e , а также жесткость решетки. Кроме того, изменение симметрии, сопровождающее магнитное упорядочение, приводит к появлению новых, ранее запрещенных компонент тензора пьезомодулей [15], и разрешает пьезоэффект в кристаллографически центросимметричной структуре [16].

Алюмообрат гольмия при всех изученных температурах парамагнитен, однако, взаимодействие редкоземельного иона с кристаллическим полем приводит в низкотемпературном пределе к формированию анизотропного парамагнитного состояния. Согласно магнитным измерениям [1, 2], восприимчивость, будучи практически изотропной при высоких температурах, в гелиевой области приобретает изингоподобный характер. Иными словами, в распределении магнитных моментов появляется мотив нематичности, который может быть охарактеризован директором, ориентированным вдоль тригональной оси. Нельзя исключить также и установление холестеричной фазы, поскольку при отсутствии центра инверсии нематичная фаза неустойчива по отношению к образованию геликоидальных структур [17].

Ниже приведены результаты измерения относительных температурных и магнитопольевых изменений диэлектрической проницаемости и пьезомодуля при ориентации электрического поля или продольной деформации вдоль главных направлений в базисной плоскости $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Использована аппаратура, описанная в [10]. Техника измерений подробно изложена в [12]. Принятый способ измерений позволяет оценить пьезомодуль по величине электрического потенциала, возбуждаемого упругой деформацией в интерфейсном слое.

На рис. 1 представлены результаты измерений эволюции диэлектрической проницаемости в отсутствие магнитного поля. Наблюдается существенная анизотропия поведения диэлектрической проницаемости: компонента ϵ_{zz} в пределах точности измерений от температуры не зависит. Качественно этот эффект имеет простую интерпретацию — измерительное поле, параллельное директору, не меняет симметрии задачи, и электронное облако, независимо от степени его анизотропии, сохраняет свою ориентацию. В поперечном поле, отклоняющем директор, появляется восприимчивость вращения, возрастающая с понижением температуры и соответствующим развитием асферичности. Обращаем также внимание на вариативность масштаба температурных изменений поперечных компонент проницаемости, полученных на одном и том же образце в различных циклах измерений, проиллюстрированную на примере параметра ϵ_{xx} (кривые 1 и 2). Никаких действий с образцом типа тепловой обработки между этими экспериментами не проводилось. Полагаем, что эта вариативность свя-

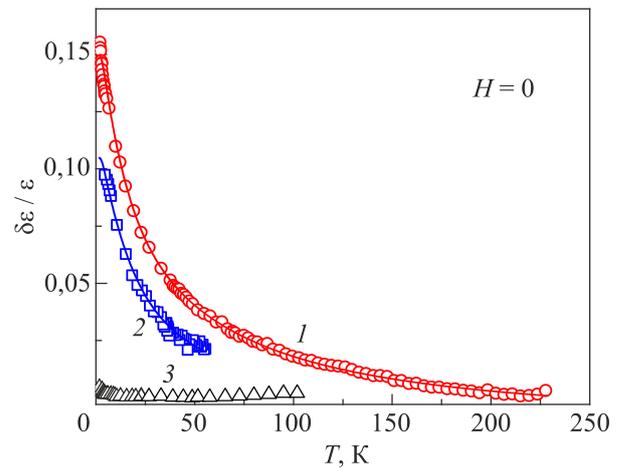


Рис. 1. Относительные температурные изменения диэлектрической проницаемости в отсутствие магнитного поля. 1 — ϵ_{xx} (измерения 17.10.2019), 2 — ϵ_{xx} (измерения 05.04.2019), 3 — ϵ_{zz} . Сплошные линии — расчетные кривые, полученные с использованием выражения (3) с параметрами: $a_1 = 0,3$, $a_5 = -0,2523$, $a_7 = -0,1699$ (кривая 1) и $a_1 = 0,209$, $a_5 = -0,245$ (кривая 2).

зана с невозпроизводимостью распределения влияющих на восприимчивость вращения дефектов термоупругого происхождения, возникающих при захлаживании образца. Поведение ϵ_{yy} количественно и качественно подобно ϵ_{xx} . Вследствие наблюдаемой вариативности делать выводы о каких-либо проявлениях анизотропии диэлектрической проницаемости в базисной плоскости в данных экспериментах нельзя.

На рис. 2 представлено относительное изменение пьезомодулей — наряду с компонентой e_{11} приведена также и e_{22} . Пьезоотклик в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ на деформацию u_{yy} примерно на порядок меньше отклика на деформацию u_{xx} (обращаем внимание, что на рис. 2 приведены относительные изменения). Тем не менее он надежно наблюдается, хотя в кристалле с пространственной

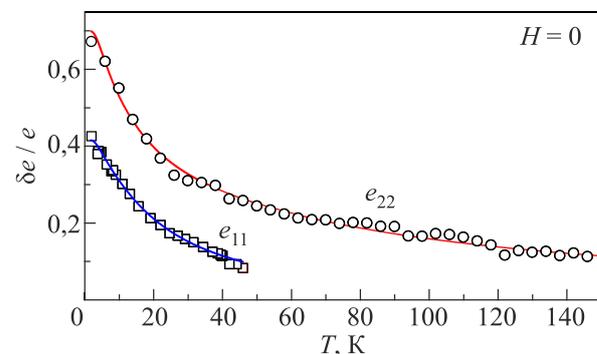


Рис. 2. Относительные температурные изменения пьезомодулей в отсутствие магнитного поля. Символы — эксперимент, сплошные линии — расчетные кривые, полученные с использованием выражения (3) с параметрами: $e_{22} - b_1 = 1,4$, $b_5 = -0,528$, $b_7 = -0,848$ и $e_{11} - b_1 = 0,825$, $b_5 = -0,918$.

группой $R32$ существование отличной от нуля компоненты e_{22} несовместимо с C_2 -симметрией. Подобный эффект ранее наблюдался в парафазе ферробората $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [15], где он связывался с поверхностным пьезоэффектом. Причиной его существования является снятие симметричных ограничений (ось C_2) в поверхностном интерфейсном слое [15]. Появление отклика могло бы быть связано также со структурной перестройкой интерфейсного слоя вследствие влияния термоупругих напряжений, возникающих при отвердевании акустического связующего (~ 120 К). Этот эффект, наблюдавшийся ранее в LiCoPO_4 [18], возникает скачкоподобным образом и носит гистерезисный характер. Для проверки подобной возможности проведены измерения e_{22} при более высоких температурах (на рис. 2 вклад акустической склейки в изменение регистрируемой амплитуды вычтен). Отсутствие каких-либо особенностей типа скачков в области размягчения акустического связующего позволяет исключить такое предположение.

Актуальные для нашего рассмотрения вклады магнитоэлектрического и магнитоупругого взаимодействий в свободную энергию F_{meu} для полей, ориентированных в базисной плоскости вдоль главных кристаллографических направлений, могут быть представлены в виде [19]

$$F_{meu} = E_x \left(A_{21} \langle \Omega_2^1 \rangle + A_{22} \langle \Omega_2^2 \rangle \right) + E_y \left(A_{21} \langle \Omega_2^1 \rangle - A_{22} \langle \Omega_2^2 \rangle \right) + (u_{xx} - u_{yy}) \left(B_{21} \langle \Omega_2^1 \rangle + B_{22} \langle \Omega_2^2 \rangle \right) + \sum_{n=4,6} \langle \Delta_n \rangle. \quad (1)$$

Здесь A_{im} , B_{im} — феноменологические коэффициенты магнитоэлектрического и магнитоупругого взаимодействий, $\langle \Omega_2^m, \Omega_2^m \rangle$ — тепловые средние от эквивалентных тензорных операторов, вычисляемые на энергетическом спектре и волновых функциях основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} . Последнее слагаемое в (1) символизирует вклады мультипольных моментов более высоких порядков, также сопровождаемых своими феноменологическими коэффициентами. Фактически тензорные операторы представляют собой допустимые комбинации компонент полного магнитного момента иона, инвариантные относительно группы симметрии кристалла с учетом временной инверсии. Конкретные выражения для первых мультипольных моментов применительно к тригональному кристаллу можно найти в [19].

Эффективные диэлектрическая проницаемость и пьезомодуль определяются соотношениями [20]

$$\epsilon_{ii}^{\text{eff}}(T) = \epsilon_{ii}^0 - 4\pi \frac{\partial^2 F_{meu}}{\partial E_i^2}, \quad e_{ii}^{\text{eff}}(T) = e_{ii}^0 + \frac{\partial^2 F_{meu}}{\partial E_i \partial u_{ii}}, \quad (2)$$

* Ввиду того, что дублет учитывается дважды, соответствующий коэффициент в (3) в два раза превышает регистрируемый отклик.

где индексом 0 обозначены соответствующие параметры без учета магнитных вкладов. Поскольку в F_{meu} присутствует достаточно много подбираемых сравнением с экспериментом коэффициентов, можно не утруждаться вычислением матричных элементов входящих в (1) эквивалентных операторов и сразу перейти в рамках теории возмущений к феноменологическому представлению относительных изменений обсуждаемых характеристик:

$$\frac{\delta \epsilon_{xx}(T)}{\epsilon_{xx}^0} = \frac{\sum_i a_i \exp(-E_i/T)}{Z}, \quad (3)$$

$$\frac{\delta e_{11}(T)}{e_{11}^0} = \frac{\sum_i b_i \exp(-E_i/T)}{Z}.$$

В (3) E_i — энергетические уровни основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} , $Z = \sum_i \exp(-E_i/T)$ — статистическая сумма, a_i, b_i — феноменологические параметры, представляющие «ускорение», с которым i -уровень движется по энергетической шкале под действием внешних полей. В случае дублета речь идет о поведении его центра тяжести.

В тригональном кристаллическом поле энергетический спектр основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} представлен 11 линиями, 6 из которых двукратно вырождены. Имеющие отношение к рассматриваемой задаче нижние уровни, найденные путем аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [7], приведены в табл. 3. Там же представлены значения E_i , полученные при анализе оптических спектров разбавленного гольмием алюмобората иттрия [8].

В тригональном кристаллическом поле энергетический спектр основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} представлен 11 линиями, 6 из которых двукратно вырождены. Имеющие отношение к рассматриваемой задаче нижние уровни, найденные путем аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [7], приведены в табл. 3. Там же представлены значения E_i , полученные при анализе оптических спектров разбавленного гольмием алюмобората иттрия [8].

Таблица 3. Структура нижайших энергетических уровней основного термина 5I_8 иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

i	1, 2	3, 4	5	6	7	8, 9
E_i , К [7]	0	12	36	47	162	226
E_i , К [8]	0	18	20	50	180	200

Для описания температурных изменений ниже 40 К достаточно ограничиться первыми шестью уровнями из [7]. При проведении расчетов уровни 5 и 6 оказались удобно учесть как квазидублет, отстоящий от начала отсчета на 41 К. Процедура подбора феноменологических коэффициентов достаточно проста. Очевидно, что для нижайшего дублета $i = 1, 2$ соответствующие коэффициенты практически определяются величинами измеряемых откликов в пределе низких температур*. Единственным параметром, который можно достаточно свободно менять, было положение описываемой зависимости по отношению к невозмущенному уровню,

поскольку точно оно неизвестно из-за ограниченности температурного диапазона измерений.

Наиболее интересный результат аппроксимационной процедуры заключается в том, что для зависимостей, представленных на рис. 1 и рис. 2 вклад дублета с $i = 3, 4$ в числителе выражений (3) оказался пренебрежимо малым. Им всегда можно пренебречь, оставляя его вклад в статистическую сумму. Поскольку эта особенность, как оказалось, имеет место практически для всех изученных зависимостей, то ее существование вряд ли случайно и, видимо, свидетельствует, что электрическое поле либо продольная деформация, действующие в базисной плоскости, не влияют на положение центра тяжести этого дублета.

Таким образом, для описания температурного поведения изучаемых зависимостей ниже 40 К в числителях выражений (3) достаточно было ограничиться постоянным слагаемым ($i = 1, 2$) и экспоненциальным вкладом от квазидублета ($i = 5, 6$). Для температурного интервала до 200 К добавляется вклад от ближайшего синглета ($i = 7$). При вычислении статистической суммы использовался полный набор уровней, представленных в табл. 3. Во избежание недоразумений подчеркнем, что все вычисления проводятся с учетом степени вырождения уровней, т. е. каждый дублет учитывается дважды. Иллюстрация «качества» аппроксимации продемонстрирована на приводимых рисунках. Значимые отклонения появляются только ниже 5 К, и связаны они, по-видимому, с расщеплением основного дублета вследствие сверхтонкого взаимодействия и эффекта Яна–Теллера [8].

Мы провели пробную аппроксимационную процедуру также с использованием системы уровней [8] (нижняя строка табл. 3). Качество аппроксимации при нескольких других коэффициентах оказалось практически таким же, однако при этом был найден пренебрежимо малым вклад не только дублета с $i = 3, 4$, но и синглета с $i = 5$, что представляется физически малообоснованным. По-видимому, применительно к $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ спектр [7] более близок к реальному.

Обсудим теперь возможную причину вариативности обсуждаемых зависимостей. Дополним (1) важным слагаемым, связанным с компонентой гамильтониана кристаллического поля $F_{CF} \sim \alpha \langle O_2^0 \rangle$ ($\alpha < 0$). При гелиевых температурах система находится в основном состоянии, и можно заменить операторы в выражении (1) средними значениями. Перепишем (1) в угловых координатах, определяющих ориентацию результирующего момента. Поскольку F_{CF} меняется квадратично вблизи равновесного полярного угла $\theta = 0, \pi$ (ввиду вырожденности нашей немагнитной фазы по отношению к направлению директора эти состояния эквивалентны), а мультипольные моменты первого порядка линейны, то при наложении внешнего поперечного поля всегда возможно установление состояния с пониженной энергией при определенных значениях угловых переменных,

т. е. последние являются функциями внешнего поля. Проведя вычисления (2) и полагая в окончательных выражениях значение полярного угла равным равновесному, видим, что изменения обсуждаемых параметров определяются только лишь слагаемыми в (1) с $m = 1$. Для изменений ϵ и e получаем соотношения:

$$\frac{\delta \epsilon_{xx}}{\epsilon_{xx}^0} = \frac{16\pi A_{21}^2 \sin^2 \varphi}{\epsilon_{xx}^0 \partial^2 F / \partial \Theta^2}, \quad \frac{\delta e_{11}}{e_{11}^0} = \frac{4A_{21}B_{21}}{e_{11}^0} \frac{\sin^2 \varphi}{\partial^2 F / \partial \Theta^2}. \quad (4)$$

В (4) φ — азимутальный угол, отсчитываемый от оси $x \parallel C_2$. Фактически при среднем значении $\theta = 0, \pi$ координата φ определяет траекторию колебаний связанного с ионом магнитного момента при наложении поперечного знакопеременного поля. В однородном состоянии при измерениях в поле $\mathbf{E} \parallel x$ или упругой деформации u_{xx} из условий стационарности следует, что эта траектория лежит в плоскости yz ($\varphi = \pi/2$ или $3\pi/2$), и отклик (4) максимален. Однако холестеричность, а также появление в образце случайных деформаций типа u_{iz} , вызванных термоупругими напряжениями, приведут, вследствие магнитоупругого взаимодействия, к локальным смещениям директора от оси C_3 . Изменится также и траектория его движения под действием внешней силы, т. е. появится вариативность отклика (4), что, по-видимому, и наблюдается в экспериментах.

Обратимся также к пьезоотклику на деформацию u_{yy} . Проведя вычисления, аналогичные (4), получаем соотношение

$$e_{22} = 4A_{21}B_{21} \frac{\sin 2\varphi}{\partial^2 F / \partial \Theta^2}. \quad (5)$$

В однородном состоянии при действии деформации u_{yy} параметр φ принимает такое же значение, что и при деформации u_{xx} , и отклик (5) обнуляется. Следовательно, существование пьезоотклика e_{22} связано либо с поверхностным пьезоэффектом, либо с нарушением C_2 -симметрии в объеме вблизи дефектов. Тем не менее температурная зависимость отклика хорошо аппроксимируется соотношениями типа (3) при пренебрежимо малом вкладе дублета с $i = 3, 4$ (рис. 2).

Магнитопольные зависимости также демонстрируют значительную вариативность. На рис. 3 представлены результаты измерений магнитодиэлектрического отклика при трех избранных направлениях поля в базисной плоскости $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2$, полученные в двух экспериментах (05.03.2019 и 03.12.2018). Между этими экспериментами образец выдерживался при комнатной температуре. На рис. 4 приведены ориентационные зависимости диэлектрического отклика в фиксированном поле, полученные в тех же циклах охлаждения. Аналогичные результаты для пьезоотклика представлены на рис. 5. Во всех случаях отсутствует воспроизводимость результатов экспериментов, выполненных в разные дни,

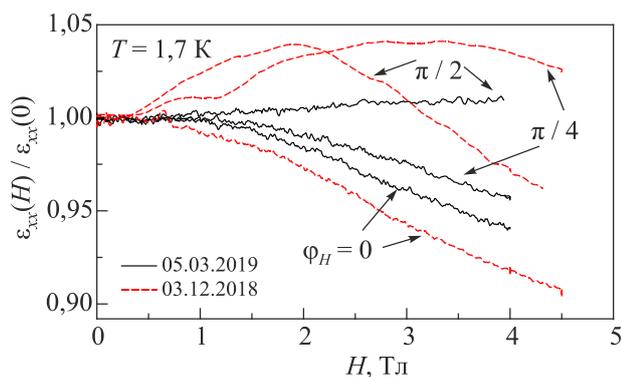


Рис. 3. Магнитополевые зависимости ϵ_{xx} при разных направлениях магнитного поля H в базисной плоскости. Сплошные линии — измерения 05.03.2019, пунктир — измерения 03.12.2018.

особенно значительная при отклонении магнитного поля от оси C_2 .

Интерпретация подобных зависимостей также базируется на выражениях (1), (2). При этом в термодинамическом потенциале методами теории возмущений следует выделить слагаемые, связанные с зеемановскими вариациями спектра магнитного иона. В пределе низких температур ($T \ll E_{2,3}$) с учетом симметричных ограничений вклад магнитоэлектрического взаимодействия в термодинамический потенциал для электрического поля, направленного вдоль оси $x \parallel C_2$, приобретает вид [21]

$$F_{me} = E_x [a_{\parallel}(m_x h_x - m_y h_y) + a_{\perp} m_z h_y]. \quad (6)$$

Здесь m_i, h_i — направляющие косинусы связанного с ионом магнитного момента и внешнего магнитного поля соответственно. Предполагается, что последнее лежит в базисной плоскости под углом φ_H к оси x и достаточно для преодоления кристаллографической анизотропии, т. е. директор нематоподобной фазы сориентирован приблизительно параллельно полю. Размерные феноменологические коэффициенты $a_{\parallel, \perp}$ характеризуют восприимчивости вращения в базисной плоскости и

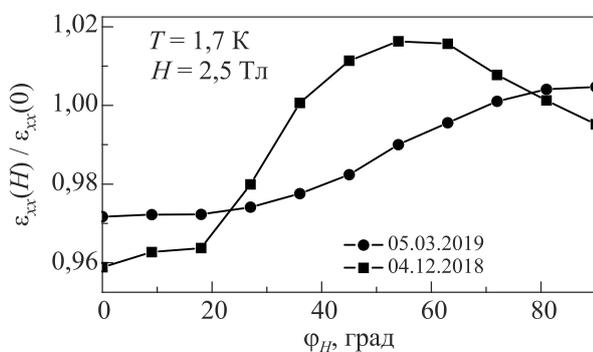


Рис. 4. Зависимость ϵ_{xx} от ориентации магнитного поля H в базисной плоскости. (●) — измерения 05.03.2019, (■) — измерения 04.12.2018.

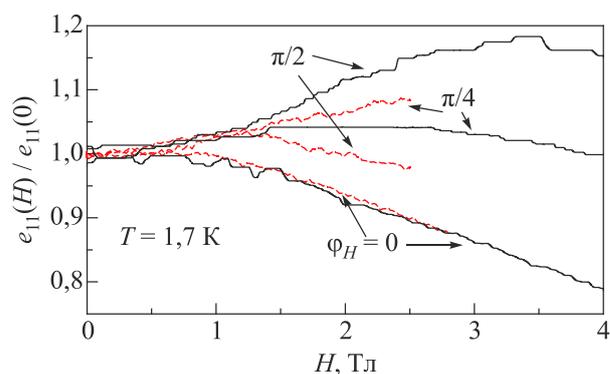


Рис. 5. Магнитополевые зависимости пьезомодуля e_{11} при разных направлениях магнитного поля H в базисной плоскости $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2$. Сплошные линии — измерения 29.03.2019, пунктир — измерения 10.12.2018.

перпендикулярно к ней. Переходя к угловым переменным, получаем:

$$F_{me} = E_x (a_{\parallel} \cos(\varphi + \varphi_H) \sin \vartheta + a_{\perp} \sin \varphi_H \cos \vartheta). \quad (7)$$

Вычисляя в (2) соответствующие производные с учетом зависимости θ и φ от внешнего электрического поля и полагая в окончательных выражениях $\varphi = \varphi_H$ и $\vartheta = \pi/2$, убеждаемся, что в этом случае важен учет в (1) слагаемых как с $m = 1$, так и с $m = 2$. Для изменения ϵ получаем

$$\delta\epsilon_{xx}(H) = \epsilon_{xx}(H) - \epsilon_{xx}(0) = \frac{4\pi a_{\parallel}^2 \sin^2 2\varphi_H}{\partial^2 F / \partial \varphi^2} + \frac{4\pi a_{\perp}^2 \sin^2 \varphi_H}{\partial^2 F / \partial \theta^2}. \quad (8)$$

Изменение пьезомодуля описывается аналогичным (8) выражением с заменой $4\pi a_i^2$ на $a_i b_i$. Обращаем внимание, что при фиксированной величине магнитного поля выражение (8) представляет зависимость, асимметричную относительно вращения H от оси x к оси y . В изученных ранее легкплоскостных ферроборатах [12, 13], к которым соотношение (8) применимо в равной степени, наблюдалось практически симметричное изменение диэлектрической проницаемости и пьезомодуля при повороте H от оси x к оси y . Это было связано с повышенной жесткостью по отношению к выходу магнитных векторов из базисной плоскости и практическим отсутствием вклада последнего в (8) слагаемого в измеряемые характеристики. Совершенно иная ситуация в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ — ориентационные зависимости заметно асимметричны (рис. 3–5). Полагаем, что такое поведение вызвано повышенной величиной восприимчивости вращения относительно выхода магнитных векторов из базисной плоскости. Вариативность результатов связана с тем, что эта восприимчивость в значительной мере зависит от степени дефектности кристалла, определяемой вкладом плохо контролируемых термоупругих напряжений.

Скорость звука

Модули упругости C_{ik} и соответствующие им скорости упругих волн также перенормируются восприимчивостью вращения. Модули упругости определяются как вторая производная от термодинамического потенциала по соответствующей деформации. Кроме упругой энергии в рассмотрение должно быть включено пьезоэлектрическое взаимодействие. Учет последнего при соблюдении требования электронейтральности приводит к ужесточению решетки $\delta C = 4\pi e^2 / \varepsilon$ [20]. При включении в рассмотрение магнитоупругого и магнитоэлектрического взаимодействий вид этого соотношения сохраняется, однако под пьезомодулем и диэлектрической проницаемостью следует понимать рассмотренные выше эффективные значения ε и e (2), (3) [12]. Напомним также, что перенормировка восприимчивостью вращения возможна лишь тогда, когда внешнее поле (в данном случае упругая деформация) может изменить ориентацию директора.

Выделяя в скорости u_{ik} моды вклад, появляющийся в результате развития немагнитной парамагнитной фазы, получаем выражение

$$\frac{\delta s}{s} = \frac{1}{2\rho s^2} \left(\frac{4\pi(e^{\text{eff}})^2}{\varepsilon^{\text{eff}}} - \frac{4\pi(e^0)^2}{\varepsilon^0} + \frac{\partial^2 F_{mu}}{\partial u_{ik}^2} \right). \quad (9)$$

Переходя, как и ранее, к низкотемпературному пределу и угловым координатам, нетрудно убедиться, что в случае продольного звука ($i = k$) выражение (9) дает ненулевое решение в основном состоянии ($\theta \approx 0, \pi$) только для $i = x, y$. Последнее слагаемое в (9) приобретает вид

$$\frac{\partial^2 F_{mu}}{\partial u_{ii}^2} = -\frac{4B_{21}^2 \sin^2 \varphi}{\partial^2 F / \partial \Theta^2}. \quad (10)$$

Смысл угловой координаты φ при близком к среднему значению полярного угла прежний. Этот вклад в

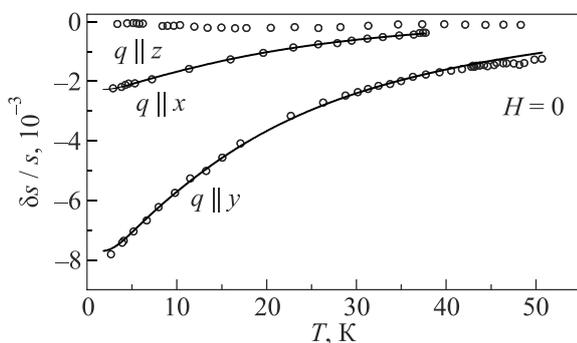


Рис. 6. Относительные температурные изменения скорости продольного звука в отсутствие магнитного поля. (O) — эксперимент, сплошные линии — расчетные кривые, полученные с использованием выражения, подобного (3), с феноменологическими коэффициентами c_i : для $q \parallel x$ — $c_1 = -0,0046$, $c_5 = 0,0088$; для $q \parallel y$ — $c_1 = -0,0154$, $c_5 = 0,024$.

перенормировку скорости всегда отрицателен. Два оставшихся слагаемых определяются пьезоэлектрическим взаимодействием, их интерференция положительна, хотя общий результат (9) всегда отрицателен. Пьезоэлектрический вклад имеет заметную величину, сравнимую по модулю с магнитоупругим вкладом и в значительной мере компенсирующую его, только при деформации u_{xx} . Поскольку e_{22}^{eff} , по крайней мере, на порядок меньше e_{11}^{eff} , то следует ожидать, что изменение скорости моды u_{yy} должно быть заметно больше.

На рис. 6 приведены температурные зависимости скорости продольного звука при направлениях волнового вектора вдоль главных кристаллографических направлений. Как и следовало ожидать, мода u_{zz} не испытывает значимого смягчения. Несмотря на то что в результатах этих экспериментов также проявляется вариативность, в среднем масштаб изменений при деформации u_{xx} меньше в два–три раза, чем при u_{yy} , что согласуется со сделанным выше выводом.

Температурная эволюция обсуждаемых упругих характеристик (9) также может быть сведена к выражениям, подобным (3), но со своими феноменологическими коэффициентами c_i . На рис. 6 совместно с экспериментальными данными представлены и аппроксимационные кривые. Основной результат этих вычислений согласуется с отмеченной ранее особенностью — дублет с $i = 3, 4$ участвует в формировании температурных зависимостей только через статистическую сумму.

В отличие от продольного звука, для поперечной волны, распространяющейся вдоль оси z , восприимчивость вращения отлична от нуля и участвует в формировании ее скорости. На рис. 7 продемонстрировано изменение скорости C_{44} -моды в конфигурации u_{zy} . Приведены данные нескольких последовательных измерений, выполненных в один и тот же день. Между этими измерениями образец отогревался до комнатной

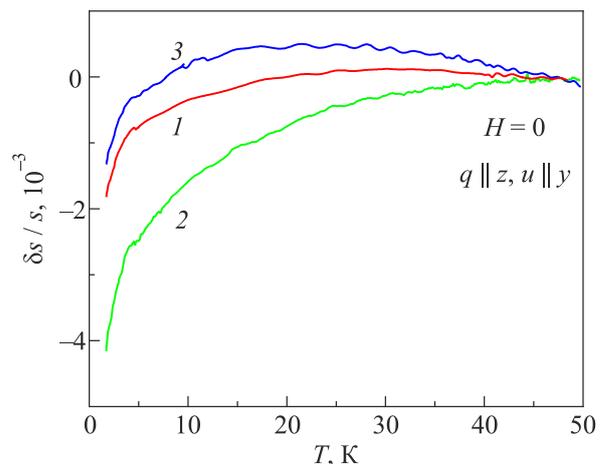


Рис. 7. Вариативность относительных изменений скорости C_{44} -моды в отсутствие магнитного поля. 1, 2, 3 — очередность проведения измерений, выполненных в один день. Образец № 1.

температуры. Длительности процедур отогрева и последующего охлаждения составляли около часа каждая. Очевидно, полученные зависимости свидетельствуют, что наблюдаемая в описываемых экспериментах невоспроизводимость результатов не связана с какими-либо медленными процессами типа диффузионных, проявляющихся при увеличении временного интервала между измерениями. В низкотемпературном пределе изменение модуля C_{44} и соответствующей ему скорости звука описывается выражением, подобным (10) и вариативность данных связана с особенностями формирования угловой координаты φ .

Сравнивая представленные на рис. 6 и рис. 7 зависимости, обращаем внимание на их очевидное отличие — скорость C_{44} -моды при $T < 5$ К падает заметно быстрее, с увеличивающейся с понижением температуры крутизной. Описать поведение скорости даже приблизительно в этом температурном интервале с привлечением спектров, приведенных в табл. 3, не удастся. Остается предположить, что в этом случае сказывается эволюция заселенностей более мелкомасштабной энергетической структуры, вызванной расщеплением основного дублета ян-теллеровским и сверхтонким взаимодействиями. Косвенным подтверждением такого предположения является поведение скорости u_{zy} моды в магнитном поле $H \parallel C_3$ (рис. 8). При его не слишком большой величине (2–4 Тл) такое поле не только не меняет среднюю ориентацию директора, но и не затрудняет модуляцию его положения внешней деформацией, так что в высокотемпературном интервале скорость звука от H практически не зависит. Однако в гелиевой области температур вызываемая магнитным полем трансформация спектра достаточна для того, чтобы редкоземельный ион оказался в основном, самом низком по энергии, состоянии, в котором уже мало что меняется, и температурная эволюция скорости становится более полой.

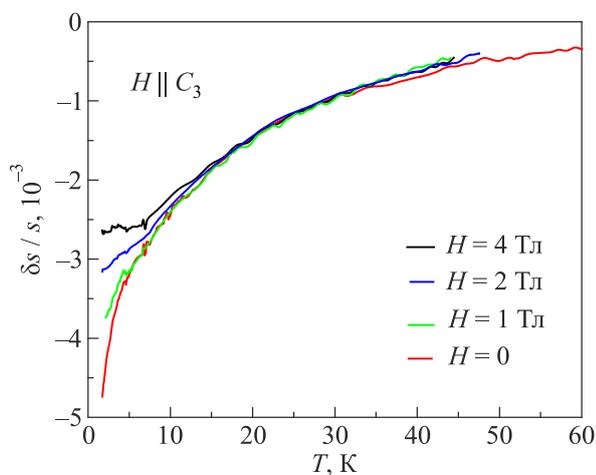


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости относительных изменений скорости C_{44} -моды в различных магнитных полях. Образец № 1.

Хотя масштаб уменьшения скорости C_{44} -моды достаточно мал, однако увеличение крутизны ее изменения при понижении температуры позволяет также предположить, что система «готовится» к какой-то фазовой перестройке. Для проверки этого предположения измерения скорости C_{44} -моды были распространены на более низкотемпературный интервал (1,6–0,3 К). Исследовался другой образец (№ 2). Использована аппаратура с несколько иным алгоритмом измерений [22], работающая на более высоких частотах (~ 100 МГц). Отметим, что какой-либо заметной частотной зависимости для использованных в описываемых экспериментах частот не ожидается. Однако ввиду отмечавшейся выше значительной вариативности результатов непосредственная «сшивка» данных, полученных на разных образцах, либо в различных измерительных циклах, достаточно проблематична. На рис. 9 приведены магнитопольные зависимости скорости C_{44} -моды, снятые на образцах № 1 и № 2 при практически совпадающих температурах. Видно, что по масштабу результаты сильно отличаются. Тем не менее оказалось, что функционально полевые зависимости с точностью до масштабного множителя по оси ординат ($\sim 0,272$) практически совпадают, что проиллюстрировано на рис. 9. Предполагается, что тот же самый масштабный множитель, полученный в конкретных измерительных циклах при фиксированной температуре, позволит «сшить» и температурные вариации скорости, измеренные в эти же циклах. На рис. 10 приведены: низкотемпературный фрагмент результатов, представленных на рис. 8 для образца № 1, скорректированных умножением на определенный выше масштабный множитель, и данные, полученные для образца № 2. Результаты обоих экспериментов выглядят как единое целое, в том числе практически совпадают и наклоны температурных зависимостей при $H = 0$. Последнее очень существенно, так как процедура оценки масштабного множителя из рис. 9 никак не предполагает согласования отличных от нуля температурных производных, регистрируемых в этих экспериментах. Таким

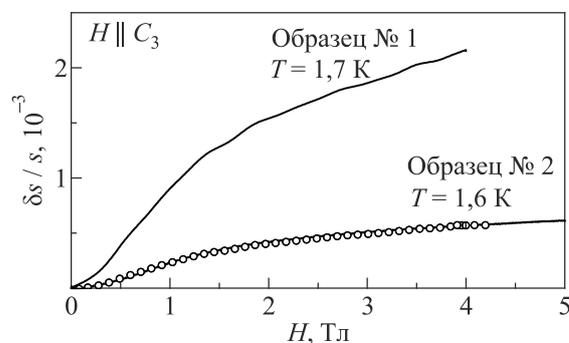


Рис. 9. Магнитопольные зависимости скорости C_{44} -моды. Сплошные линии — экспериментальные зависимости для разных образцов. (O) — зависимость для образца № 1, умноженная на масштабный множитель 0,272.

образом, можно сделать вывод, что количественной мерой вариативности служит не зависящий от температуры масштабный множитель. В соответствии с выражениями (4), (10) он может быть отождествлен с параметром $\sin^2 \varphi$, варьирующимся от эксперимента к эксперименту.

Анализ оптических спектров высокого разрешения ионов Ho^{3+} [8] показывает, что в результате сверхтонкого взаимодействия каждый уровень основного дублета распадается на восемь практически эквидистантных компонент с расстоянием между линиями $\Delta \approx 0,2-0,3$ К. Можно было бы предположить, что температурная зависимость скорости звука ниже 5 К при $H = 0$ на рис. 10 аппроксимируется выражением (3) с использованием всех восьми линий, разделенных интервалами Δ ,

$$\frac{\delta s}{s} \sim \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^7 a_n \exp(-n\Delta/T). \quad (11)$$

Ввиду большого количества феноменологических коэффициентов удается их подобрать при достаточно хорошем качестве аппроксимации экспериментальной зависимости для таких достаточно малых Δ . Пример такого построения для $\Delta = 0,3$ К также приведен на рис. 10. Однако для удовлетворительного описания относительно заметных температурных изменений при температурах выше 1–2 К приходится выбирать большие, но практически компенсирующие друг друга значения параметров a_6 и a_7 . Например, для приведенной на рис. 10 аппроксимационной зависимости эти величины на порядок превышают a_0 и a_1 . Как уже отмечалось, физический смысл коэффициентов в числителях (3), (11) сводится к «ускорению», с которым соответствующий уровень движется по энергетической шкале под действием внешней силы. По-видимому, нет причин, которые могли бы

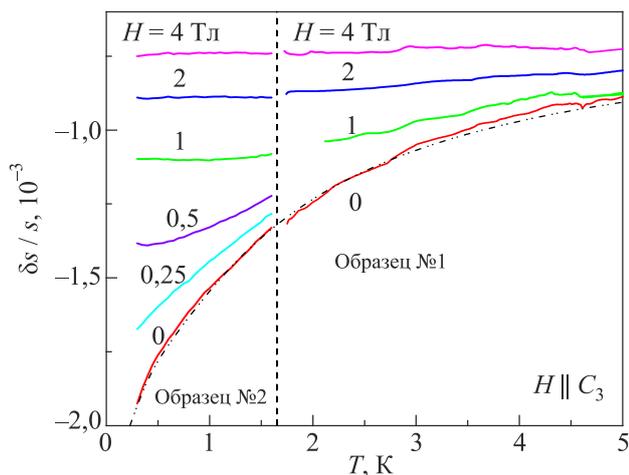


Рис. 10. Сравнение изменений скорости C_{44} -моды в гелиевой области температур. Слева от вертикальной штриховой линии — результаты для образца № 2, справа — результаты для образца № 1, умноженные на масштабный множитель 0,272. Штрихпунктир — аппроксимация (см. текст).

привести к существенно различным характеристикам движения соседних уровней сверхтонкой структуры не взаимодействующих ионов при деформационном возмущении. Возможно, на поведении скорости C_{44} -моды уже сказываются либо проявление слабого обменного взаимодействия между редкоземельными ионами, либо коллективизация ян-теллеровских искажений. Оба этих эффекта не учитываются в выражениях (11).

В заключение сформулируем основные итоги проведенных экспериментов. В монокристаллах алюмобората гольмия путем измерения абсолютных скоростей звука определены основные модули упругости и пьезомодуль. Изучены перенормировки диэлектрической проницаемости и пьезоотклика, вызываемые развитием в образце анизотропной нематоподобной парамагнитной фазы и, как следствие, возрастанием соответствующих восприимчивостей вращения. Показано, что температурные зависимости изучаемых параметров при $T > 5$ К хорошо описываются с использованием предложенного в [7] спектра основного мультиплета ионов Ho^{3+} , формируемого взаимодействием с кристаллическим полем. Обнаружена значительная вариативность (невоспроизводимость) результатов, возникающая, предположительно, вследствие зависимости траектории движения директора нематоподобной фазы при воздействии внешних полей от случайных дефектов термоупругого происхождения. Развитие одноосной анизотропии сопровождается смягчением всех модулей упругости, для которых характерные деформации приводят к угловым перемещениям директора. Для этих процессов также свойственна вариативность той же природы. На примере модуля C_{44} изучен процесс смягчения в субкельвиновой области температур. Показано, что подверженные вариативности температурные изменения скорости звука, полученные на разных образцах, могут быть «сшиты» с использованием не зависящего от температуры масштабного множителя, предположительно определяемого траекторией движения директора. Сделан вывод, что описать эволюцию скорости C_{44} -моды при $T < 5$ К с помощью усреднения магнитоупругого взаимодействия по сверхтонкой энергетической структуре редкоземельного иона физически непротиворечивым образом не удастся.

Авторы глубоко признательны С. В. Жерлицыну и Д. И. Горбунову за помощь в проведении низкотемпературных измерений, а также А. А. Звягину за стимулирующие дискуссии.

1. А. И. Бегунов, А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 611 (2013).
2. К.-С. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **83**, 180417 (2011).

3. A. L. Freydmann, A. D. Balaev, A. A. Dubrovskiy, E. V. Eremin, V. L. Temerov, and I. A. Gudim, *J. Appl. Phys.* **115**, 174103 (2014).
4. А. Л. Фрейдман, А. А. Дубровский, В. Л. Темеров, И. А. Гудим, *ФТТ* **60**, 515 (2018).
5. В. И. Зиненко, М. С. Павловский, А. С. Крылов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, *ЖЭТФ*, **144**, 1174 (2013).
6. N. V. Kostyuchenko, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. I. Popov, and A. K. Zvezdin, *IEEE T. Magn.* **50**, 1 (2014).
7. А. И. Бегунов, Д. В. Волков, А. А. Демидов, *ФТТ* **56**, 498 (2014).
8. A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzera, N. Magnani, I. Földvári, and E. Beregi, *Phys. Rev. B* **76**, 165130 (2007).
9. I. A. Gudim, E. V. Eremin, and V. L. Temerov, *J. Cryst. Growth* **312**, 2427 (2010).
10. Е. А. Масалитин, В. Д. Филь, К. Р. Жеков, А. Н. Жолобенко, Т. В. Игнатова, S. I. Lee, *ФНТ* **29**, 93 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 72 (2003)].
11. Т. Н. Гайдамак, И. А. Гудим, Г. А. Звягина, И. В. Билыч, Н. Г. Бурма, К. Р. Жеков, В. Д. Филь, *ФНТ* **41**, 792 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 614 (2015)].
12. T. N. Gaydamak, I. A. Gudim, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, N. G. Burma, K. R. Zhekov, and V. D. Fil, *Phys. Rev. B* **92**, 214428 (2015).
13. И. В. Билыч, К. Р. Жеков, Т. Н. Гайдамак, И. А. Гудим, Г. А. Звягина, В. Д. Филь, *ФНТ* **42**, 1419 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 1112 (2016)].
14. М. П. Колодяжная, Г. А. Звягина, И. В. Билыч, К. Р. Жеков, Н. Г. Бурма, В. Д. Филь, И. А. Гудим, *ФНТ* **44**, 1712 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 1341 (2018)].
15. М. П. Колодяжная, Г. А. Звягина, И. А. Гудим, И. В. Билыч, Н. Г. Бурма, К. Р. Жеков, В. Д. Филь, *ФНТ* **43**, 1151 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 924 (2017)].
16. V. D. Fil, M. P. Kolodyazhnaya, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, and K. R. Zhekov, *Phys. Rev. B* **96**, 180407 (2017).
17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
18. М. П. Колодяжная, Г. А. Звягина, И. В. Билыч, К. Р. Жеков, Н. Ф. Харченко, В. Д. Филь, *ФНТ* **43**, 1556 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 1240 (2017)].
19. A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, L. V. Takunova, and D. V. Volkov, *Physica B* **398**, 78 (2007).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
21. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
22. S. Zherlitsyn, S. Yasin, J. Wosnitza, A. A. Zvyagin, A. V. Andreev, and V. Tsurkan, *Fiz. Nizk. Temp.* **40**, 160 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 123 (2014)].

Пружні, магнітопружні, магнітоп'єзоелектричні та магнітодіелектричні характеристики $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

І. В. Білич, М. П. Колодяжна, К. Р. Жеков,
Г. А. Звягіна, В. Д. Філь, І. А. Гудим

У монокристалах алюмобората гольмію виміряно основні модулі пружності та п'єзоелектричний модуль. Вивчено перенормування діелектричної проникності, п'єзовідгуку та швидкостей звуку, що викликаються розвитком у зразку нематоподібної парамагнітної фази. Виявлено значну варіативність результатів, що виникає, імовірно, внаслідок залежності траєкторії руху директора нематоподібної фази при впливі зовнішніх полів від випадкових дефектів термопружного походження. Показано, що вище 5 К температурні залежності досліджуваних параметрів добре описуються з використанням відомого спектру основного мультиплету іонів гольмію, який формується взаємодією з кристалічним полем. Проведено вимірювання змін швидкості C_{44} -моди в субкельвіновій області температур.

Ключові слова: магнітоелектричні ефекти, п'єзоелектричні ефекти, магнітопружні ефекти, мультифероїки.

Elastic, magnetoelastic, magnetopiezoelectric, and magnetodielectric characteristics of the $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

I. V. Bilych, M. P. Kolodyazhnaya, K. R. Zhekov, G. A. Zvyagina, V. D. Fil, and I. A. Gudim

The main elastic module and the piezoelectric module for holmium alumoborate single crystals were measured. The renormalizations of the permittivity, piezoelectric response, and sound velocities caused by the development of a nematic-like paramagnetic phase in the sample were studied. Significant variability (irreproducibility) of the results was also discovered, which appears, presumably, due to the dependence of the trajectory of motion the director of the nematic-like phase under the influence of external fields on random defects of thermoelastic origin. It was shown that the temperature dependencies of the studied parameters at $T > 5$ K are well described using the well-known spectrum of the main multiplet of holmium ions, formed by the interaction with the crystal field. Changes in the C_{44} -mode velocity were measured in the sub-Kelvin temperature range.

Keywords: magnetolectric effects, piezoelectric effects, magnetoelastic effects, multiferroics.