

Магнитоэлектрические и магнитные свойства алюмоборатов

 $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ Н. В. Волков, И. А. Гудим, А. А. Демидов⁺¹, Е. В. Еремин

Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

⁺Брянский государственный технический университет, 241035 Брянск, Россия

Поступила в редакцию 17 декабря 2014 г.

После переработки 23 декабря 2014 г.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование магнитоэлектрических и магнитных свойств замещенных алюмоборатов $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$. Обнаружен большой магнитоэлектрический эффект, превышающий все известные значения в изоструктурных соединениях, кроме $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Магнитоэлектрическая поляризация $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -2630$ мкКл/м², а $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ $\Delta P_{ab}(B_b) \approx 1380$ мкКл/м² 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 и температурные (5–100 К) и полевые (до 9 Тл) зависимости поляризации. Проведено сравнение исследованных свойств $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ и демонстрирующего рекордные значения поляризации $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$.

DOI: 10.7868/S0370274X15050070

Введение. Тригональные редкоземельные бораты $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$) в последнее десятилетие активно исследуются благодаря своим интересным физическим свойствам и их разнообразию при различных комбинациях R- и M-элементов (см., например, [1–6] и обзор [7]). Для боратов с двумя магнитными подсистемами (ферробораты $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$) установлена их принадлежность к мультиферроикам [1, 3, 7]. Недавно было выяснено, что известные своими нелинейно-оптическими свойствами бораты с одной магнитной подсистемой – алюмобораты $\text{RAl}_3(\text{VO}_3)_4$ – обнаруживают гигантские значения магнитоэлектрической поляризации [6, 8–11]. В $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ рекордная для мультиферроиков магнитоэлектрическая поляризация при $T = 5$ К в поле 9 Тл составляет $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -5240$ мкКл/м² [11] и в разы превышает известные максимальные значения поляризации, в том числе и в ферроборатах.

В [12] было показано, что различие в величинах поляризации в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ обусловлено главным образом различием в величинах магнитострикции. Аномальная температурная зависимость поляризации обнаружена в $\text{TbAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Она связана с возрастающей с ростом температуры заселенностью верхних энергетических уровней основно-

го мультиплета иона Tb^{3+} [6]. Однако полного понимания механизмов магнитоэлектрического взаимодействия в алюмоборатах и роли R-иона в происходящих процессах нет.

Представляют большой интерес синтез и исследование новых алюмоборатов, например замещенных составов $\text{R}_{1-x}^{(1)}\text{R}_x^{(2)}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$, обеспечивающих еще большее разнообразие обнаруживаемых эффектов и, возможно, их усиление. Например, в [13] выявлено, что максимальная величина поляризации в замещенном ферроборате $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ больше, чем в чистом $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Обоснованными представляются ожидания аналогичного усиления по сравнению с рекордным значением ΔP в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ поляризации и в алюмоборате $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$. Использование ионов Nd^{3+} в замещенных алюмоборатах также перспективно, поскольку в ферроборатах одно из наибольших значений ΔP обнаружено в $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$. При этом информации о измерениях $\Delta P(B)$ в чистом $\text{NdAl}_3(\text{VO}_3)_4$ в литературе нет.

Данная работа посвящена синтезу, а также экспериментальному и теоретическому исследованию магнитоэлектрических и магнитных свойств новых замещенных алюмоборатов $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ и их сравнению со свойствами $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$.

Эксперимент.

Монокристаллы $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ выращивались из растворов-расплавов на основе тримолибдата вис-

¹)e-mail: demandr@yandex.ru

мута и молибдата лития [14, 15]. Раствор-расплавную систему удобно представить в квазибинарной форме: $(100 - n) \% \text{ масс. } [\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 1.5\text{B}_2\text{O}_3 + 0.4\text{Li}_2\text{MoO}_4] + n \% \text{ масс. } \text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Для $x = 0.2$ и 0.5 концентрация кристаллообразующих окислов, соответствующая стехиометрии, составляет $n = 10$ и 9% соответственно. К сожалению, $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ находится за пределом стабильности тригональной фазы. Поэтому были выращены кристаллы $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$.

Магнитные свойства были исследованы с помощью PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур 2–300 К и магнитных полях до 9 Тл. Магнитоэлектрические исследования проводились путем измерения заряда между двумя контактами, приложенными к противоположным сторонам плоскопараллельной пластинки, электрометром Keithley 6517В.

Методика расчетов. При расчетах использовались результаты исследований изоструктурных $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ соединений: $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [11, 16], $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [17], $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ [5], ферроборатов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [18] и с другими R [2, 19], а также парамагнитных цирконов RXO_4 ($X = \text{P}, \text{V}$) [20].

Для расчета магнитных характеристик и эффекта Зеемана использовался гамильтониан \mathcal{H} включающий гамильтониан кристаллического поля (КП) \mathcal{H}_{cf} , зеемановский член \mathcal{H}_Z и магнитоупругий гамильтониан, записанный в мультипольном приближении \mathcal{H}_{me} :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{me}, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_{cf} = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + iB_{-3}^4 (C_{-3}^{(4)} + C_3^{(4)}) + B_0^6 C_0^{(6)} + iB_{-3}^6 (C_{-3}^{(6)} + C_3^{(6)}) + B_6^6 (C_{-6}^{(6)} + C_6^{(6)}), \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_Z = -g_J \mu_B \mathbf{B} \mathbf{J}. \quad (3)$$

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. Магнитоупругий гамильтониан R-подсистемы \mathcal{H}_{me} для кристалла тригональной симметрии с учетом операторов четвертого порядка был выписан ранее в работе [19].

В намагниченность парамагнитных соединений $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ во внешнем поле \mathbf{B} дают вклад гольмиевая и неодимовая подсистемы:

$$M = (1 - x)m^{\text{Ho}} + xm^{\text{Nd}}, \quad \mathbf{m}^{\text{R}} = g_J^{\text{R}} \mu_B \langle \mathbf{J}^{\text{R}} \rangle. \quad (4)$$

Результаты и обсуждение. Описание магнитных свойств $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ необходимо начать

с определения параметров КП B_q^k , поскольку именно КП, формирующее электронную структуру R-иона (его спектр и волновые функции), ответственно за анизотропию магнитных свойств.

В работах [11, 16]²⁾ при интерпретации экспериментальных данных для температурных и полевых зависимостей намагниченности и магнитоупругости были определены параметры КП для иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Поскольку данные параметры КП позволили хорошо описать все измеренные магнитные и магнитоупругие свойства $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, они были использованы в качестве начальных для $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, с которых стартовала процедура минимизации соответствующей целевой функции. Также при поиске параметров КП использовались параметры для $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 \cdot \text{Ho}^{3+}$ [21], $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [22], $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [17] и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [18].

Для определения параметров КП в целевую функцию закладывались 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 9 Тл. Руководствуясь критериями описания $M_{c,\perp c}(T, B)$ и близостью структуры основного мультиплета к обнаруженной в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 \cdot \text{Ho}^{3+}$ [21] и $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [22], мы выбрали набор, который позволяет наиболее хорошо описать всю совокупность экспериментальных данных ($B_q^k = (x = 0.2[x = 0.5])$, в см^{-1}):

$$B_0^2 = 566[413], \quad B_0^4 = -1470[-1338],$$

$$B_{-3}^4 = -260[-248], \quad B_0^6 = 37[10], \quad (5)$$

$$B_{-3}^6 = -390[-462], \quad B_6^6 = -527[-477].$$

Поскольку эти параметры были определены при расчетах на базисе основного мультиплета, они могут рассматриваться только как пригодные для описания термодинамических свойств $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$.

Из представленных на рис. 1 кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.2, 0.5$) при $T = 3$ К видно, что с ростом поля зависимости $M_{c,\perp c}(B)$ для каждого состава возрастают с разной скоростью, демонстрируя заметную анизотропию, которая уменьшается с ростом параметра x . Рассчитанные для каждого состава зависимости $M_{c,\perp c}(B)$ хорошо описывают экспериментальные кривые. Сравнение $M_{c,\perp c}(B)$ для $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (см. рис. 1 в [11]) показывает, что

²⁾Параметр B_0^6 в русской версии работы [16] должен быть равен -671 см^{-1} .

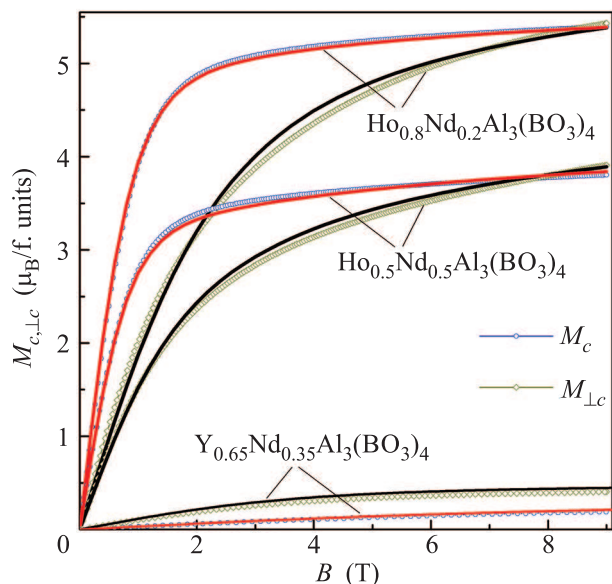


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кривые намагничивания $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.2, 0.5$) и $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ при $T = 3\text{ K}$. Значки – экспериментальные данные, линии – расчет

замещение Ho^{3+} на Nd^{3+} приводит к небольшому уменьшению магнитной анизотропии. При этом характер зависимостей $M_{c,\perp c}(B)$ аналогичен обнаруженному в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, поскольку вклад от Ho-подсистемы является доминирующим. В поле $B = 9\text{ Tл}$ вклад Ho-подсистемы составляет $\sim 97\%$ в M_c и $\sim 95\%$ в $M_{\perp c}$ для состава с $x = 0.2$ и $\sim 89\%$ в M_c и $\sim 82\%$ в $M_{\perp c}$ для $x = 0.5$.

Для понимания особенностей вклада Nd-подсистемы в магнитные свойства $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ были измерены зависимости $M_{c,\perp c}(B)$ $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, которые также приведены на рис. 1. Видно, что в $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, в отличие от $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0$ [11], 0.2, 0.5), легким направлением намагничивания является направление магнитного поля в базисной плоскости ($M_{\perp c} > M_c$). Поэтому замещение Ho^{3+} на Nd^{3+} приводит к небольшому уменьшению магнитной анизотропии в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Расчет кривых $M_{c,\perp c}(B)$ $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ показал, что параметры КП для чистого $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ из [22] позволяют удовлетворительно описать эксперимент.

Из представленных на рис. 2 температурных зависимостей намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ в поле $B = 0.1\text{ Tл}$ и (на вставке) в больших полях $B = 3, 6$ и 9 Tл видно, что анизотропия кривых $M_{c,\perp c}(T)$ при низких T с ростом B уменьшается и хорошо описывается во всем диапазоне температур. Аналогичное хорошее

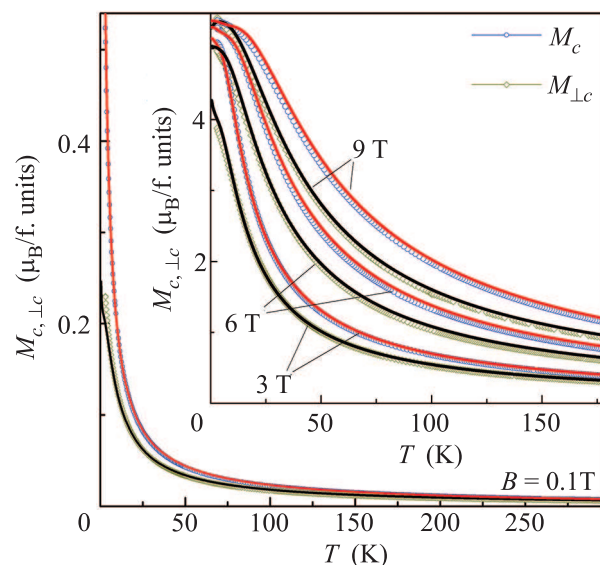


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0.1\text{ Tл}$. На вставке – зависимости $M_{c,\perp c}(T)$ при $B = 3, 6, 9\text{ Tл}$. Значки – экспериментальные данные, линии – расчет (красные – $M_c(T)$, черные – $M_{\perp c}(T)$)

описание $M_{c,\perp c}(T)$ при $B = 0.1, 3, 6$ и 9 Tл было достигнуто и для состава с $x = 0.5$. Анализ значений $M_c/M_{\perp c}$ показывает, что для $B = 0.1$ и 3 Tл происходит уменьшение анизотропии, а для $B = 6$ и 9 Tл – ее небольшой рост по сравнению с $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Например, для $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 5\text{ K}$ (в скобках приведены значения для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$) $M_c/M_{\perp c} = 1.99$ (2.21), 1.34 (1.35), 1.08 (1.07) и 1.00 (0.99) для $B = 0.1, 3, 6$ и 9 Tл соответственно.

Показанные на рис. 3 зависимости $M_c - M_{\perp c}(T)$ для $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (светлые значки) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (темные значки) при $B = (0.1-9)\text{ Tл}$ позволяют проанализировать зависимость магнитной анизотропии от T и B . Видно, что кривые $M_c - M_{\perp c}(T)$ для $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0.1$ и 3 Tл идут ниже (анизотропия меньше) кривых для $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Для большего поля, $B = 9\text{ Tл}$ (и частично для 6 Tл), наоборот, наблюдается превышение кривых $M_c - M_{\perp c}(T)$ $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, которое с ростом T меняется, и анизотропия снова становится меньше, чем в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Анализ зависимостей $M_c - M_{\perp c}(T)$ $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (вставка к рис. 3) показывает, что вклад Nd-подсистемы в магнитную анизотропию $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет другой знак и существенен для $T < 60\text{ K}$ и $B > 0.1\text{ Tл}$.

Рассмотрим вклад Ho-подсистемы в магнитную анизотропию $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Поскольку для $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ кривые $M_c - M_{\perp c}(T) < 0$

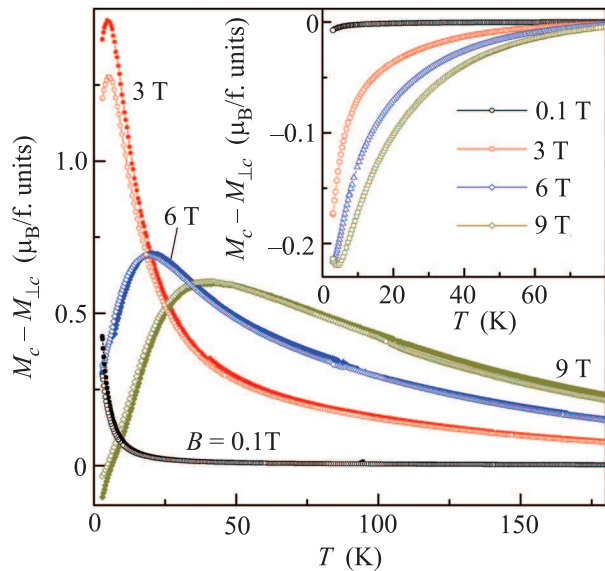


Рис. 3. (Цветной онлайн) Экспериментальные температурные зависимости $M_c - M_{\perp c}(T)$ $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ (светлые значки) и $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ (темные значки) при $B = 0.1, 3, 6$ и 9 Тл. На вставке – низкотемпературная область $M_c - M_{\perp c}(T)$ $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$

(см. вставку к рис. 3) и результирующие кривые $M_c - M_{\perp c}(T)$ для $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$, за исключением низкотемпературного участка для $B = 3$ Тл, близки к кривым для $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$, вклад Ho-подсистемы в магнитную анизотропию $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ оказывается заметно более анизотропным, чем в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Оценка значений $M_c - M_{\perp c}(T)$ $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ за вычетом значений для $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$, т.е. вклада от Ho-подсистемы, показывает, что относительно $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при $T = 5$ К анизотропия в Ho-подсистеме практически не изменилась в поле 3 Тл, увеличилась в ~ 1.5 раза в поле 6 Тл и в ~ 7 раз в поле 9 Тл.

Из вышеизложенного понятно, что $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0.2, 0.5$) и $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ демонстрируют близкие магнитные свойства. При этом наблюдается небольшое уменьшение результирующей магнитной анизотропии с ростом параметра x . Рассмотрим, как повлияли на рекордную поляризацию $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ замещение Ho^{3+} на Nd^{3+} , изменившееся КП и магнитная анизотропия.

На следующих рисунках изображены полевые зависимости продольной ($\Delta P_{aa}(B_a)$) и поперечной ($\Delta P_{ab}(B_b)$) поляризации $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ (рис. 4) и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ (рис. 5). Как и в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$, с ростом поля наблюдается аналогичный сильный рост анизотроп-

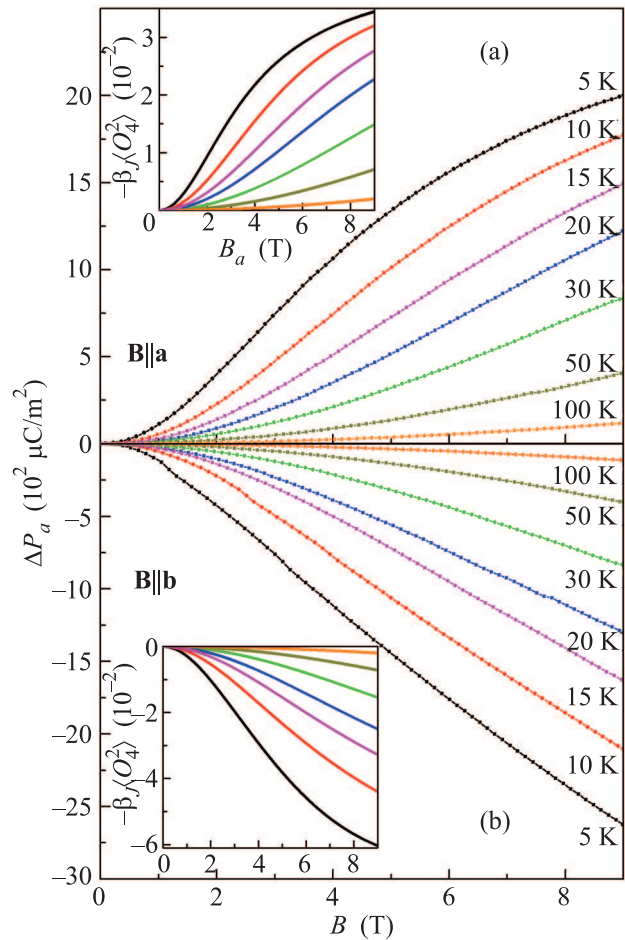


Рис. 4. (Цветной онлайн) Экспериментальные полевые зависимости продольной (а) и поперечной (б) магнито-электрической поляризации $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ при указанных температурах. На вставках – полевые зависимости мультипольного момента $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ (а) и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ (б) (кривые для соответствующих температур показаны одинаковым цветом)

ных кривых $\Delta P_a(B_{a,b})^3$. Обнаруженная поляризация достигает при $T = 5$ К в 9 Тл значения $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -2630$ мкКл/м² для $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -1380$ мкКл/м² для $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$. Указанные величины ΔP существенно превышают все известные значения (далее в мкКл/м²) для ферроборатов (~ 300 в $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [23] и $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [24], ~ 500 в $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [25], ~ 900 в $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ [13] и ~ 1000 в $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ [26]), аллоборатов (~ 140 в $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [10] и ~ 750 в $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [8, 10]), галлобората $\text{HoGa}_3(\text{VO}_3)_4$ (~ 1020) [5] и

³В работе [11] индекс “b” при ΔP и B должен быть заменен на “a” и наоборот. Например, вместо $\Delta P_{ba}(B_a)$ должно стоять $\Delta P_{ab}(B_b)$.

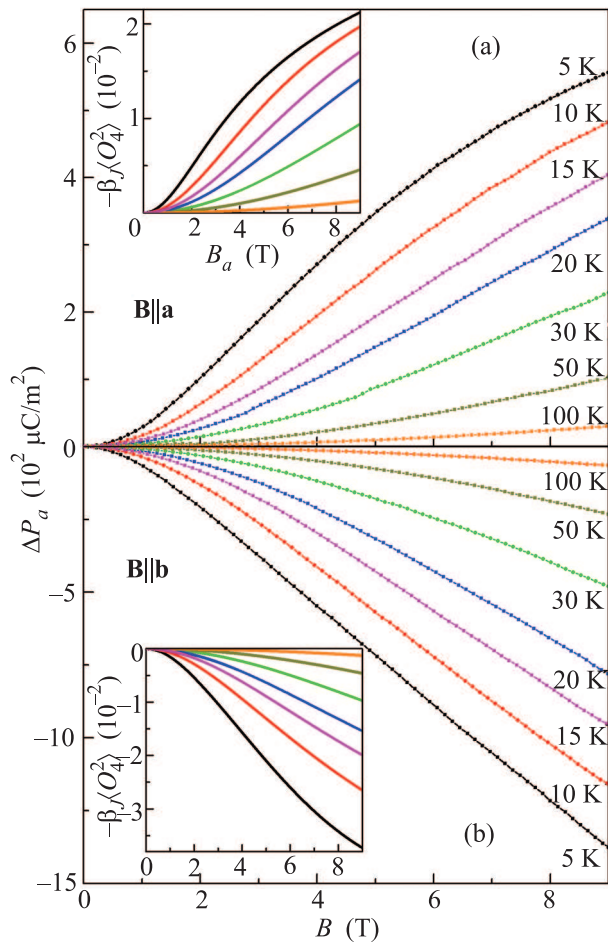


Рис. 5. (Цветной онлайн) Экспериментальные полевые зависимости продольной (а) и поперечной (б) магнитоэлектрической поляризации $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ при указанных температурах. На вставках – полевые зависимости мультипольного момента $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ для $\mathbf{V}\parallel\mathbf{a}$ (а) и $\mathbf{V}\parallel\mathbf{b}$ (б) (кривые для соответствующих температур показаны одинаковым цветом)

являются к данному моменту вторым результатом, уступая только рекордному значению в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (~ 5240) [11]. Измерения поляризации для $\mathbf{V}\parallel\mathbf{c}$ показали, что, как и в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, она существенно меньше, чем при $\mathbf{V}\perp\mathbf{c}$.

Таким образом, установлено, что в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ реализуются предположенные нами большие значения магнитоэлектрического эффекта. Однако ожидаемого усиления эффекта не произошло. Мы проверили возможность влияния на полученный результат инверсионного двойникового в монокристаллах $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Рентгеновские исследования фактора двойникового показали, что $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ на 100%, а $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ на 81% левые.

Для понимания особенностей вклада Nd-подсистемы в магнитоэлектрические свойства $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ были измерены полевые зависимости $\Delta P_a(B_{abc})$ кристалла $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Из рис. 6 понятно, что $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ не демон-

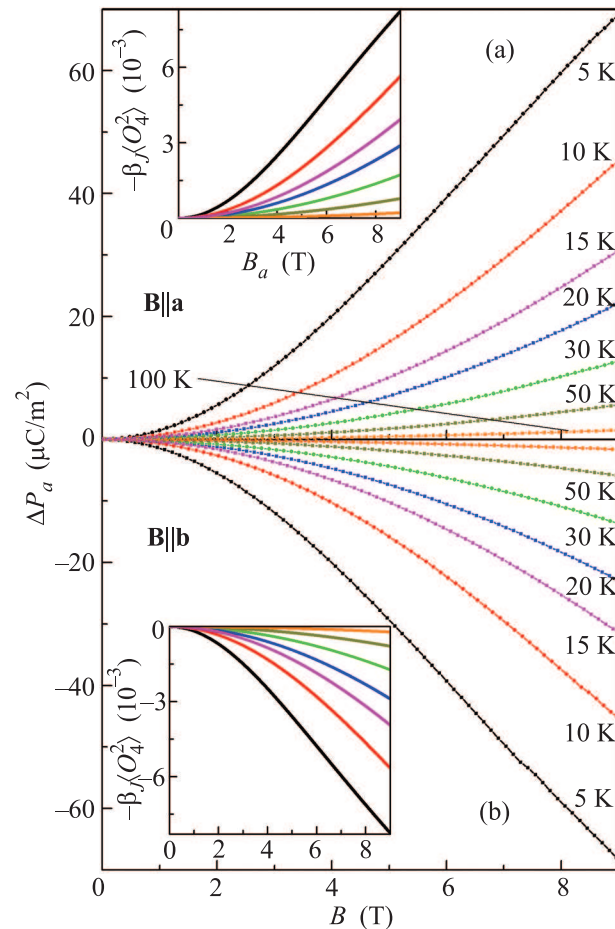


Рис. 6. (Цветной онлайн) Экспериментальные полевые зависимости продольной (а) и поперечной (б) магнитоэлектрической поляризации $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ при указанных температурах. На вставках – полевые зависимости мультипольного момента $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ для $\mathbf{V}\parallel\mathbf{a}$ (а) и $\mathbf{V}\parallel\mathbf{b}$ (б) (кривые для соответствующих температур показаны одинаковым цветом)

стрирует возможные по аналогии с ферроборатом $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ большие значения ΔP . При $T = 5\text{ K}$ в поле $B = 9\text{ Тл}$ $\Delta P_{ab}(B_b)$ и $\Delta P_{aa}(B_a) \approx 70\text{ мкКл/м}^2$, а $\Delta P_{ac}(B_c) \approx 1\text{ мкКл/м}^2$.

Учитывая малый вклад в величину поляризации от Nd-подсистемы, можно предположить, что основная причина обнаруженного уменьшения ΔP в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (по сравнению с $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$) связана с уменьшившимся вкладом от Ho_{1-x} -подсистемы. Однако исследование $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$

[5] показало существенно большее уменьшение ΔP (~ 5 раз) по сравнению с $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$. При этом в $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ поляризация уменьшилась в ~ 2 раза, а в наполовину замещенном $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ – в ~ 3.8 раза. Отметим, что если бы результирующая поляризация являлась суммой вкладов от значений в чистых составах, то в $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ величина $\Delta P_{ab}(B_b)$ должна была бы оказаться в ~ 1.6 раза больше (~ 4262 мкКл/м²), чем обнаружено. Интересно также, что выявленное небольшое уменьшение магнитной анизотропии в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ (по сравнению с $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$), которое согласно выводам [9, 10] должно приводить к росту ΔP , не оказывает заметного влияния.

Поскольку вклад в величину поляризации от Nd-подсистемы мал, можно предположить, что основной причиной уменьшения ΔP является не уменьшение вклада от Ho-подсистемы, а его качественное изменение. Как было указано выше при анализе рис. 3, вклад Ho-подсистемы в магнитную анизотропию $\text{Ho}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ при $B > 3$ Тл стал более анизотропным, чем в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$. В соответствии с выводами [9, 10] это приводит к уменьшению вклада от Ho-подсистемы в общую поляризацию соединения. Увеличение магнитной анизотропии в Ho-подсистеме в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ связано с изменившимся КП (вследствие замещения Ho^{3+} на Nd^{3+}), которое формирует электронную структуру иона Ho^{3+} и ответственно за магнитную анизотропию. В $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ уменьшение ΔP обусловлено также еще и обнаруженным двойникованием.

Ранее в ряде работ было установлено существование устойчивых корреляций магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств боратов $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$. Например, в $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [8], $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [9] и ферроборатах [7, 24], а также в $\text{Ho}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ [26] обнаружена корреляция между полевыми зависимостями поляризации и магнитоэлектрической. Недавно было показано, что различие в величинах ΔP в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ обусловлено главным образом различием в величинах магнитоэлектрической [12]. Авторы [12] полагают, что возникающий в $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$ магнитоэлектрический эффект определяется магнитоэлектрической и пьезоэлектрической. В магнитном поле происходит деформация решетки, которая и обуславливает появление поляризации. Можно полагать, что изменившееся при замещении КП в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ обуславливает увеличение магнитной анизотропии в Ho-подсистеме, которое приводит к меньшей

величине магнитоэлектрической и, как следствие, поляризации.

Магнитоупругие явления (магнитоэлектрическая, аномалии параметров решетки и упругих констант) сильно зависят от R-иона и его электронной структуры (формируемой КП) и обусловлены изменением асферичности 4f-оболочки R-иона при изменении внешних параметров (магнитного поля, температуры и т.д.). Мультипольные моменты являются адекватной характеристикой асферичности 4f-оболочки R-иона. Рассчитанные полевые и температурные зависимости мультипольных моментов в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [16] и в $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [17] позволили описать обнаруженную в них магнитоэлектрическую. Ранее такие расчеты были проведены и для ферроборатов (см., например, [19]). Учитывая установленную корреляцию магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, мы провели аналогичные сделанным в [16, 17] и [5] расчеты для $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ и сравнили их результаты с зависимостями $\Delta P(B)$ (магнитоупругий гамильтониан и выражение для магнитоэлектрической см. в [19] и [16, 17]).

Согласно [16, 17, 5] наибольшие моменты $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ и $-\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$ ответственны за поведение магнитоэлектрической при $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$. На вставках к рис. 4 и 5 приведены полевые зависимости наиболее сильно изменяющегося с полем момента $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$, рассчитанного с учетом вкладов от Ho- и Nd-подсистем ($\beta_J\langle O_4^2 \rangle = (1-x)\beta_J^{\text{Ho}}\langle O_4^2 \rangle^{\text{Ho}} + x\beta_J^{\text{Nd}}\langle O_4^2 \rangle^{\text{Nd}}$) с параметрами КП (5) при тех же температурах, при которых были измерены $\Delta P_a(B_{a,b})$. Видно, что характер изменения с полем и температурой момента $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ находится в полном качественном согласии с зависимостями $\Delta P_a(B_{a,b}, T)$ и предсказывает аналогичный нелинейный вид не исследованной экспериментально магнитоэлектрической. Зависимости $-\alpha_J\langle O_2^2 \rangle(B_{a,b}, T)$ второго актуального момента близки к показанным значениям $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle(B_{a,b}, T)$. Отметим, что моменты $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ и $-\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$, как и ΔP_a , имеют противоположные знаки при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$. Соответственно для этих направлений поля ожидаются противоположные знаки и у магнитоэлектрической. Кроме того, при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$ актуальные моменты изменяются с полем больше, чем при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$. Следовательно, и значение магнитоэлектрической $\Delta a/a$ при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$ должно быть больше, чем при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$, что коррелирует с соотношениями поляризации при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$ и результатами [9].

На рис. 6 также приведены зависимости $\beta_J^{\text{Nd}}\langle O_4^2 \rangle^{\text{Nd}}(B_{a,b}, T)$ для $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$, рассчитанные с параметрами КП для $\text{NdAl}_3(\text{VO}_3)_4$ из [22], которые хорошо описывают кривые $\Delta P_a(B_{a,b}, T)$. Видно, что значения $\beta_J^{\text{Nd}}\langle O_4^2 \rangle^{\text{Nd}}$

при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$ близки, что соответствует близким значениям ΔP_a для данных направлений поля.

Поскольку используемый теоретический подход позволяет хорошо описать основные особенности кривых $\Delta P_a(B)$ при $B_{a,b} < 9$ Тл, представляется интересным провести расчеты и для больших магнитных полей, в которых измерения еще не выполнены, и, таким образом, предсказать дальнейшее поведение поляризации, в частности возможность продолжения роста или наличие насыщения. Мы провели такие расчеты для $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.2, 0.5$) и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Как и предполагалось, полученные результаты оказались близки. При $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$ в полях до 25 Тл происходит наибольшее изменение моментов $-\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ и $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$. При этом для полей $B_{\perp c} < 9$ Тл указанные моменты близки, а после 10 Тл момент $-\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ демонстрирует широкий пик и уменьшается, а $-\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ продолжает медленно расти. Таким образом, можно полагать, что в полях $B_{\perp c} > 9$ Тл кривые магнитоэлектрики и поляризации изменяют резкий рост на плавное возрастание до 14 Тл (потенциал роста 5–7%), а затем в зависимости от того, какой из моментов будет давать наибольший вклад, будут наблюдаться либо широкий пик и уменьшение $\Delta P(B)$, либо продолжение плавного возрастания.

Заключение. В настоящей работе проведено исследование термодинамических свойств $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Y}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. Установлено, что в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.2, 0.5$) реализуется большой магнитоэлектрический эффект, уступающий по величине среди боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ только $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Сравнение со свойствами демонстрирующего рекордные значения поляризации $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ позволило проанализировать возможные причины уменьшения поляризации в $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ и сделать вывод о большом влиянии на магнитоэлектрические свойства кристаллического поля. Определенные параметры дали возможность в едином подходе проинтерпретировать все измеренные свойства и обнаруженные особенности.

Возможное экспериментальное исследование поляризации и магнитоэлектрики $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ в полях $B_{\perp c} > 9$ Тл позволит проверить предсказания их поведения и тем самым установить, какие из моментов являются главными. В дальнейшем это должно помочь при описании и предсказании возможных гигантских значений ΔP в еще не исследованных боратах $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант # 13-02-12442 офи_м2).

1. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, А. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, Е. А. Попова, Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev, A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, I. A. Gudim, L. N. Bezmaternykh, N. Tristan, Yu. Skouriski, B. Buechner, C. Hess, and R. Klingeler, Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
3. A. I. Popov, D. I. Plokhov, and A. K. Zvezdin, Phys. Rev. B **87**, 024413 (2013).
4. T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Nat. Mat. **13**, 611 (2014).
5. Н. В. Волков, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, А. И. Бегунов, А. А. Демидов, К. Н. Болдырев, Письма в ЖЭТФ **99**, 72 (2014).
6. A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev, N. V. Kostyuchenko, A. I. Popov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, A. P. Pyatakov, and A. K. Zvezdin, Phys. Rev. B **89**, 014418 (2014).
7. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, А. П. Пятаков, С. С. Кротов, К. И. Камилов, В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, А. К. Звездин, А. М. Кузьменко, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим, В. Л. Темеров, ФНТ **36**, 640 (2010).
8. R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **81**, 220402 (2010).
9. 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).
10. 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).
11. А. И. Бегунов, А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013).
12. В. И. Зиненко, М. С. Павловский, А. С. Крылов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, ЖЭТФ **144**, 1174 (2013).
13. R. P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **80**, 104424 (2009).
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. А. И. Бегунов, Д. В. Волков, А. А. Демидов, ФТТ **56**, 498 (2014).
17. А. А. Демидов, Д. В. Волков, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, К. Н. Болдырев, ЖЭТФ **146**, 835 (2014).
18. А. А. Демидов, Д. В. Волков, ФТТ **53**, 926 (2011).
19. A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, L. V. Takunov, and D. V. Volkov, Physica B **398**, 78 (2007).

20. A. A. Demidov, Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, J.-M. Broto, and H. Racoto, *Phys. Rev. B* **70**, 134432 (2004).
21. A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzer, N. Magnani, I. Foldvari, and E. Beregi, *Phys. Rev. B* **76**, 165130 (2007).
22. C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino, J. Garcia Sole, and Z. D. Luo, *J. Phys.: Cond. Mat.* **13**, 8071 (2001).
23. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, А. В. Кувардин, Е. А. Попова, *Письма в ЖЭТФ* **83**, 600 (2006).
24. 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).
25. 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).
26. Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Е. В. Кувардин, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим, В. Л. Темеров, *Труды III Международного, междисциплинарного симпозиума "Среды со структурным и магнитным упорядочением" (Multiferroics-3)*, Ростов-на-Дону (2011).