

# Магнитоэлектрический эффект в алюмоборате иттербия $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$

В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, А. А. Мухин<sup>1)</sup>

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 января 2017 г.

После переработки 2 марта 2017 г.

Исследованы анизотропные магнитоэлектрические свойства монокристалла алюмобората  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , обладающего нецентросимметричной кристаллической структурой (пространственная группа  $R32$ ), включая ориентационные, полевые и температурные зависимости поляризации в полях до 5 Т и температурах 2–300 К. Впервые экспериментально показано, что симметрия наблюдаемых магнитоэлектрических эффектов полностью соответствует тригональной структуре кристалла и характеризуется двумя квадратичными магнитоэлектрическими константами. Поляризация в базисной плоскости  $P_{a,b}$  квадратично зависит от поля при небольших полях и достигает 250–300 мкКл/м<sup>2</sup> при 2 К в поле 5 Т, что почти на порядок превосходит сообщавшееся ранее значение. Предложена теоретическая модель на основе спин-гамильтониана основного крамерсовского дублета ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллическом поле с учетом допускаемых симметрией магнитоэлектрических взаимодействий, которая позволила количественно описать все наблюдаемые магнитные и магнитоэлектрические свойства  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .

DOI: 10.7868/S0370274X17070049

**Введение.** В свете огромного интереса, проявляемого в последние годы к изучению мультиферроиков – материалов с одновременным присутствием хотя бы двух из трех спонтанных упорядочений: магнитного, электрического и упругого [1], а также магнитоэлектриков, в которых электрическая поляризация может быть индуцирована магнитным полем, весьма актуальной является задача поиска новых классов таких веществ. Одним из них являются редкоземельные ферробораты  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , принадлежность которых к мультиферроикам была доказана более 10 лет назад [2, 3]. Указанные соединения имеют нецентросимметричную кристаллическую структуру (пространственная группа  $R32$  или  $R\bar{3}121$ ), поэтому поляризация в них не связана с образованием несоразмерных циклоидальных магнитных структур, как, например, в манганитах [4–6], а индуцируется при обычном коллинеарном антиферромагнитном упорядочении  $\text{Fe}^{3+}$ , либо внешним магнитным полем. В относительно небольших магнитных полях ( $\sim 10$  кЭ) поляризация может достигать значения  $\sim 400$  мкКл/м<sup>2</sup> (Sm-ферроборат [7, 8]), а в полях  $\sim 200$  кЭ – 2500 мкКл/м<sup>2</sup> (Nd-ферроборат [3]).

Редкоземельные алюмобораты  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , имеющие  $R32$  тип кристаллической структуры, магнитно не упорядочиваются, т.е. не могут быть отнесены

к классу мультиферроиков, однако обладают большой индуцированной магнитным полем электрической поляризацией до  $\approx 3600$  мкКл/м<sup>2</sup> при  $T = 3$  К в поле 70 кЭ в  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [9, 10], что является рекордной величиной для ферро- и алюмоборатов. Достаточно большой наведенной поляризацией до 750 мкКл/м<sup>2</sup> при низких температурах обладает и тулийевый алюмоборат [10, 11]. В  $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при гелиевых температурах в поле  $\sim 100$  кЭ поляризация довольно мала ( $\sim 4$  мкКл/м<sup>2</sup>), однако с ростом температуры она меняет знак, достигает максимума по абсолютному значению  $\sim 20$  мкКл/м<sup>2</sup> в районе 170 К и сохраняет довольно высокое значение при комнатной температуре [12, 13]. В диссертационной работе К.-С. Liang [14] приведены результаты измерений компоненты поляризации  $P_x(H_y)$   $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (не опубликованные в рецензируемых изданиях), которая оказалась довольно маленькой: 45 мкКл/м<sup>2</sup> при 3 К в  $H = 70$  кЭ. Представленные выше результаты свидетельствуют также о существенной зависимости поведения поляризации от типа редкоземельного иона, его спектра в кристаллическом поле, в частности, от особенностей структуры его нижних уровней (основного состояния).

В настоящей работе мы приводим результаты детальных исследований магнитоэлектрических, а также магнитных и магниторезонансных свойств монокристаллов алюмобората  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , где основ-

<sup>1)</sup>e-mail: mukhin@ran.gpi.ru

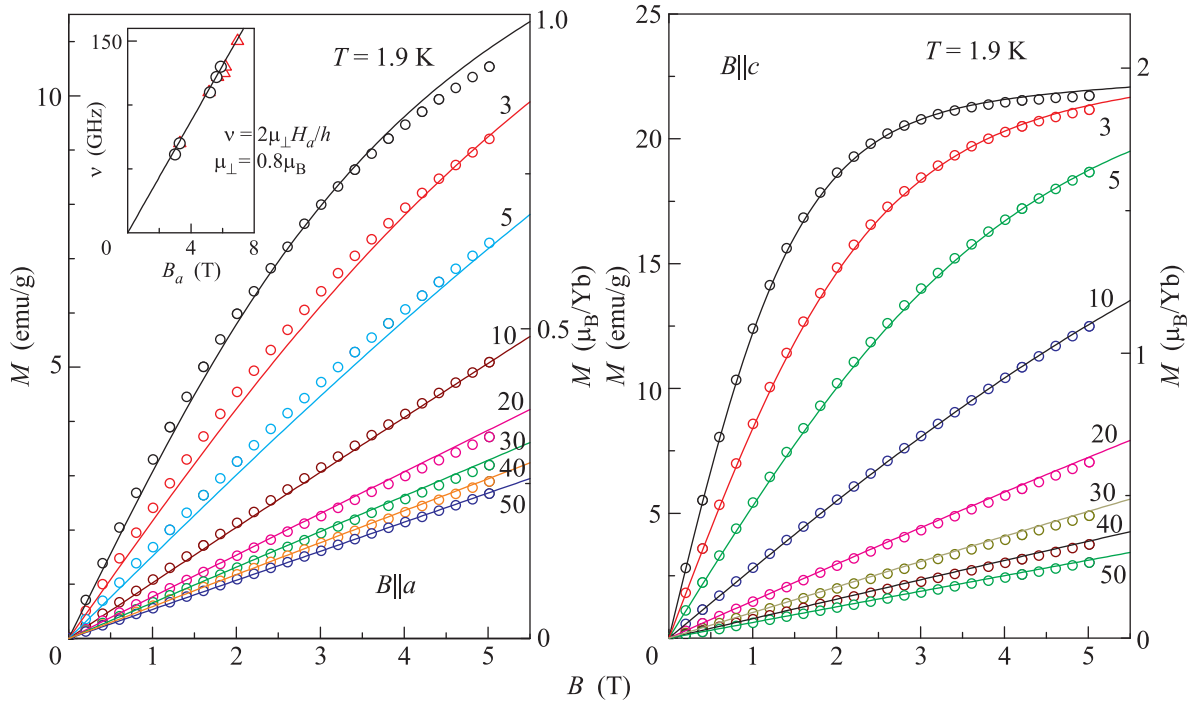


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кривые намагничивания кристалла  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $B||a$  (а) и  $B||c$  (б) при разных температурах. На вставке – зависимость резонансной частоты электронных переходов в нижнем дублете ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в поле  $B||a$ . Точки – эксперимент, линии – теория.

ным состоянием в кристаллическом поле иона  $\text{Yb}^{3+}$  является кramerсовский дублет, отделенный от возбужденных состояний большим энергетическим интервалом ( $\sim 68 \text{ см}^{-1}$  [15]). Насколько нам известно, такие данные в настоящее время в литературе отсутствуют, за исключением упомянутой диссертации К.-С. Liang.

**Методика эксперимента.** Кристаллы алюмобората  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  были выращены методом спонтанной кристаллизации из растворов в расплавах [16]. Магнитные измерения проводили на СКВИД-магнитометре фирмы Quantum Design в полях до 5 Т. Электрическую поляризацию измеряли пироэлектрическим методом с помощью электрометрического вольтметра Keithley 6517А в магнитных полях сверхпроводящего соленоида до 50 Т, а также электромагнита до 1.35 Т, позволяющего получать также и угловые зависимости. Дополнительное электрическое поле к образцу не прикладывали. Измерения спектров пропускания выполняли с помощью техники квазиоптической ЛОВ-спектроскопии [17] (ЛОВ – лампа обратной волны) в диапазоне частот  $\nu = 50\text{--}160$  ГГц при температурах 2–30 К и поперечных магнитных полях до 7 Т (геометрия Фогта).

**Магнитные свойства.** Полевые и температурные зависимости намагниченности измерены вдоль

осей третьего (ось  $c$ ) и второго (ось  $a$ ) порядков в температурном интервале 1.9–330 К в магнитных полях до 5 Т. На рис. 1 представлены кривые намагничивания вдоль указанных осей в низкотемпературной области. Как следует из рисунка, выше температур  $\sim 20$  К кривые практически линейны по полю, а при более низких температурах наблюдаются отклонения от линейности, более существенные вдоль оси  $c$ ; намагниченность при этом достигает больших значений, чем вдоль оси  $a$  и при  $T = 1.9$  К приближается к насыщению, соответствующему  $\sim 2 \mu_B/\text{Yb}$ . Намагниченность вдоль оси  $a$  в полях до 5 Т не превышает  $1 \mu_B/\text{Yb}$ . Эти данные свидетельствуют о заметной анизотропии  $g$ -фактора основного дублета  $\text{Yb}^{3+}$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости  $\chi_{dc} = M/H$  вдоль двух кристаллографических направлений, измеренные в поле 1 кЭ (левая шкала). Правая шкала отображает температурную зависимость обратной магнитной восприимчивости. Как видно из рисунка, при  $H||c$  эта зависимость практически линейна от самых низких температур, а вдоль оси  $a$  становится линейной выше  $\sim 200$  К. Наблюдаемая анизотропия магнитной восприимчивости и различный характер ее температурной зависимости вдоль осей  $c$  и  $a$  связаны с влиянием кристаллического поля на структуру уровней основного мультиплет-

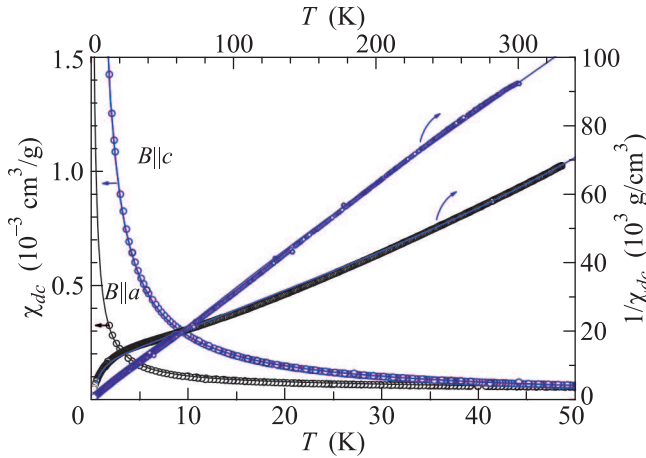


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{YbAl}_3(\text{VO}_3)_4$   $\chi_{dc}$  в поле  $B = 0.1$  Т (левая и нижняя шкала) и обратной восприимчивости  $(\chi_{dc})^{-1}$  (правая и верхняя шкала) вдоль ( $B||c$ ) и перпендикулярно ( $B||a$ ) тригональной оси. Точки – эксперимент, линии – теория

та  $\text{Yb}^{3+}$ . Заметим, что полученный нами характер анизотропии восприимчивости при низких температурах ( $\chi_a < \chi_c$ ) противоположен представленному в [14] ( $\chi_c < \chi_a$ ), который, в свете приводимого ниже теоретического описания, мы считаем ошибочным.

Для того, чтобы получить дополнительные данные о характеристиках основного состояния  $\text{Yb}^{3+}$ , были выполнены гигагерцовые квазиоптические исследования спектров пропускания в области электронных переходов в основном дублете ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , расщепленного магнитным полем  $H||a$ . На вставке к рис. 1 показана зависимость резонансной частоты ЭПР на нижнем дублете ионов  $\text{Yb}^{3+}$  от магнитного поля  $\nu = 2\mu_{\perp}H_a/h$ , которая определяется компонентой магнитного момента дублета (g-фактора) в базисной плоскости ( $\mu_{\perp}$ ) и дает для нее значение  $\mu_{\perp} \approx 0.8\mu_B$ . Детальные результаты исследований резонансных магнитных и магнитоэлектрических свойств  $\text{YbAl}_3(\text{VO}_3)_4$  будут представлены в отдельной публикации.

**Электрическая поляризация и магнитоэлектрическая восприимчивость.** Полевые и угловые зависимости электрической поляризации, индуцированной магнитным полем электромагнита до 1.35 Т, измеряли вдоль кристаллографической оси  $b$  при вращении магнитного поля в плоскостях  $ab$  и  $ac$  и вдоль оси  $c$  при вращении магнитного поля в плоскости  $ac$ . Поведение  $P_b(\mathbf{H})$  компоненты поляризации при 4.2 К в различных геометриях показано на рис. 3 и 4. Для кристаллов алюмоборатов, имеющих кристаллическую структуру тригональной

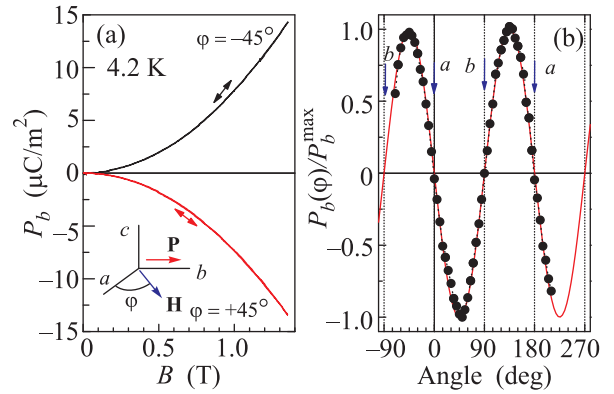


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости поляризации вдоль оси  $b$  от магнитного поля в плоскости  $ab$  при  $T = 4.2$  К, направленного под углами  $\pm 45^\circ$  к оси  $a$  (а) и от направления магнитного поля заданного значения 1 Т (б) (точки – эксперимент, линии – теория)

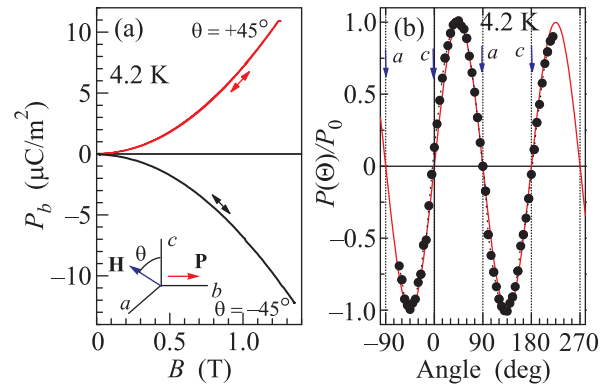


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости поляризации вдоль оси  $b$  от магнитного поля в плоскости  $ac$  при  $T = 4.2$  К, направленного под углами  $\pm 45^\circ$  к оси  $c$  (а) и от направления магнитного поля заданного значения 1 Т (б) (точки – эксперимент, линии – теория)

симметрии R32, поляризация в базисной плоскости в квадратичном по полю приближении может быть представлена в виде [2, 3]:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_1 H_y H_z + \alpha_2 (H_x^2 - H_y^2) + \dots, \\ P_y &= -\alpha_1 H_x H_z - 2\alpha_2 H_x H_y + \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – квадратичные магнитоэлектрические восприимчивости, а оси  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соответствуют  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Как видно из рис. 3а, наблюдаемая поляризация  $P_b$ , в соответствии с (1), растет пропорционально квадрату магнитного поля и меняет знак при изменении направления поля от  $+45^\circ$  к  $-45^\circ$ , а измеренные в поле 1 Т угловые зависимости нормированной поляризации  $P_b(\varphi)/P_b^{\max}$  хорошо описываются синусом двойного угла  $\varphi$  между направлением поля и осью  $a$  в  $ab$  плоскости (красная сплош-

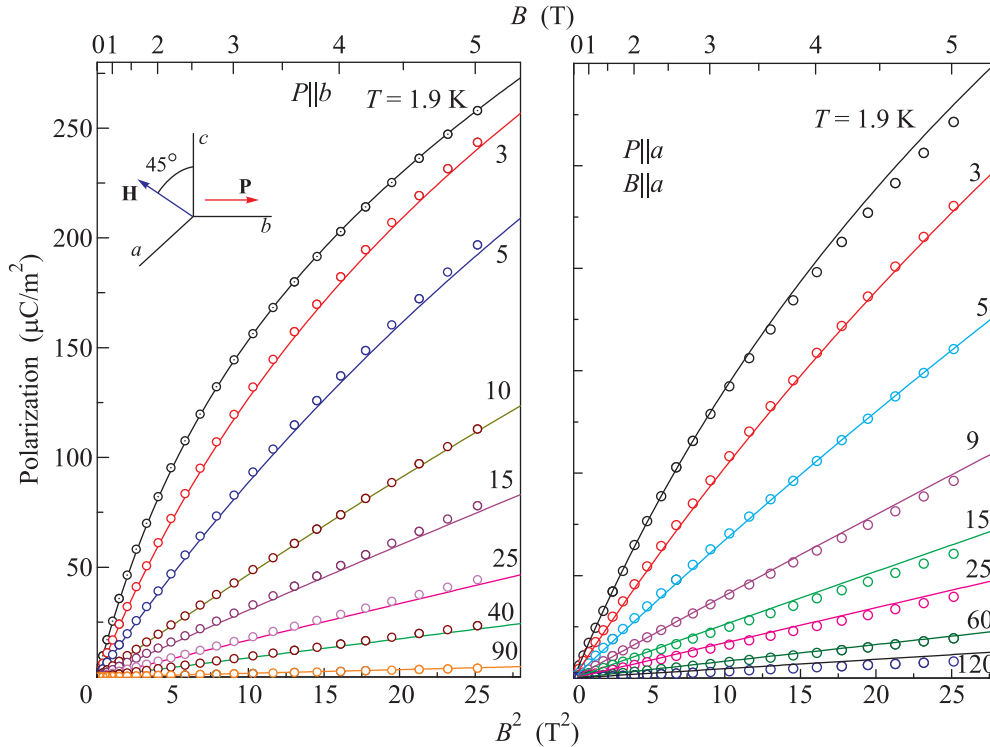


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости электрической поляризации  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$   $P_{a,b}$  от квадрата магнитного поля при разных температурах для  $P_b$ -компоненты при ориентации поля под углом  $45^\circ$  между  $a$ - и  $c$ -осями (а) и для  $P_a$ -компоненты от поля вдоль  $a$ -оси (б). Сверху приведена нелинейная шкала для поля. Точки – эксперимент, линии – теория

ная линия на рис. 3б), что полностью соответствует симметрии (1):  $P_b = -\alpha_2 H^2 \sin 2\varphi$ . Если магнитное поле лежит в плоскости  $ac$ , поляризация зависит от угла между направлением магнитного поля и осью  $c$ ,  $\theta$  как  $P_y = -\frac{1}{2}\alpha_1 H^2 \sin 2\theta$ . На рис. 4а показаны полевые зависимости поляризации при отклонении магнитного поля от оси  $c$  на  $\pm 45^\circ$ , которые демонстрируют ожидаемый, симметричный относительно оси абсцисс, характер, а на рис. 4б – угловая зависимость нормированной поляризации при 4.2 К в поле 1 Т. Она также вполне удовлетворительно описывается синусом удвоенного угла. Для константы  $\alpha_1$  при 4.2 К мы получаем значение  $\alpha_1 \sim 14 \text{ мкК}/(\text{м}^2 \cdot \text{Т}^2)$ , а для  $\alpha_2 \sim 7.5 \text{ мкК}/(\text{м}^2 \cdot \text{Т}^2)$ , т.е.  $\alpha_1 \approx 1.9\alpha_2$ . Таким образом, эти две квадратичные магнитоэлектрические восприимчивости сравнимы по значению и дают полное описание (кроме знака, поскольку по лауэграммам, с помощью которых определялась ориентация кристаллов, мы не можем различить положительное и отрицательное направления кристаллографических осей) индуцированной вдоль осей  $a$  и  $b$  электрической поляризации при произвольном направлении магнитного поля. Такое же описание поляризации двумя восприимчивостями

ми мы использовали ранее для алюмоборатов Но и Тм [18, 19], причем в Но-алюмоборате  $\alpha_1$  оказалась больше, чем  $\alpha_2$  примерно в 4 раза, а в Тм, напротив,  $\alpha_1$  меньше  $\alpha_2$  примерно в 5 раз, что связано с разной электронной структурой редкоземельных ионов. Следует отметить, что абсолютная точность определения поляризации и, тем более, магнитоэлектрических восприимчивостей зависит от точности определения площади и качества поверхности пластинки, качества контактов, точности ориентации и других экспериментальных факторов. Помимо этого, на значение поляризации, естественно, влияет возможное присутствие в кристалле инверсионных двойников.

Для кристаллов с тригональной кристаллической симметрией R32 поляризация может возникать и вдоль оси  $c$  [2, 3]:  $P_z = \frac{1}{2}\alpha_3 H_x H_z (H_x^2 - 3H_y^2)$ , т.е. она должна быть пропорциональна четвертой степени магнитного поля, а при вращении поля в плоскости  $ac$  меняться как  $H^4 \cos^2 \theta \sin 2\theta$ . Мы исследовали полевые зависимости поляризации вдоль оси  $c$  при 4.2 К при вращении поля в плоскости  $ac$ , и при некоторых углах наблюдали очень слабый сигнал на уровне десятых долей  $\text{мкКл}/\text{м}^2$ , однако он оказал-

ся пропорциональным  $H^2$ , а не  $H^4$  и не описывался приведенной выше зависимостью. Поэтому можно заключить, что это был паразитный сигнал, связанный с небольшой разориентацией кристалла, а истинная поляризация вдоль оси  $c$  очень мала.

Мы измерили также полевые зависимости поляризации при фиксированных углах, соответствующих экстремумам на ее угловых зависимостях при более высоких температурах. Однако из-за уменьшения поляризации с ростом температуры более точные данные могут быть получены при измерениях в более сильных полях, для чего мы воспользовались сверхпроводящим соленоидом СКВИД-магнитометра. Такие измерения дают также представление о порядке величины поляризации, индуцируемой полем 5 Т, и ее сравнении со значениями, наблюдавшимися в других алюмоборатах и ферроборатах. Измерения проводили в двух геометриях –  $P_b(H_{a45^\circ c})$  и  $P_a(H_a)$ , чтобы получить вклады, соответствующие при небольших полях двум квадратичным магнитоэлектрическим восприимчивостям. На рис. 5а приведены для первого случая при разных температурах зависимости поляризации от квадрата поля, которые отчетливо демонстрируют квадратичный характер полевой зависимости поляризации при небольших полях во всей исследованной области температур. При низких температурах квадратичная зависимость наблюдается лишь в достаточно слабых полях (до  $\sim 2$  Т), а в больших полях квадратичный рост меняется на линейный. Результаты для  $P_a(H_a)$  качественно похожи (рис. 5b). Величина поляризации при самых низких температурах достигает значений  $\sim 250$ – $300$  мкКл/м<sup>2</sup>, что примерно на порядок меньше, чем у  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ , однако достаточно большая, сравнимая с поляризацией Nd и Sm ферроборатов (у последних, правда, поляризация такой величины достигается уже в слабых полях  $\sim 1$  Т). Полученные нами значения поляризации в  $\text{YbAl}_3(\text{VO}_3)_4$  почти на порядок превосходят приведенные в работе [14] величины для соответствующих значений магнитных полей и температур (возможно, из-за неточной ориентации образца).

На рис. 6 приведены температурные зависимости квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостей  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , определяемых начальным наклоном кривых  $P(B^2)$ , которые демонстрируют их сильный рост (на два порядка величины) с понижением температуры. Как видно из вставки к рис. 6, практически во всем температурном интервале 2–120 К  $\alpha_1(T)$  и  $\alpha_2(T)$  линейно зависят от обратной температуры.

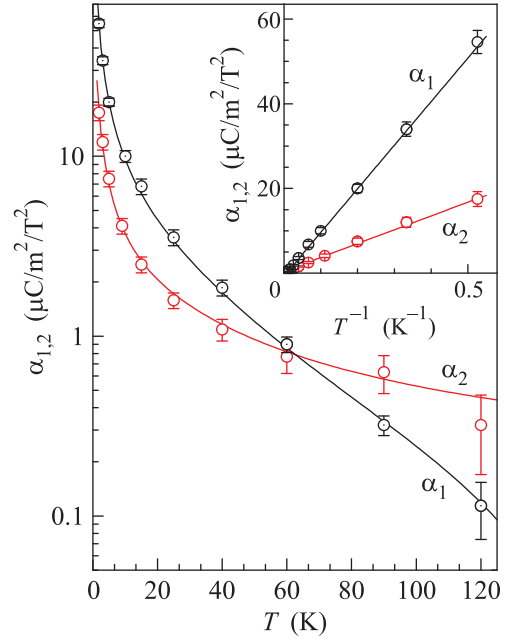


Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурные зависимости двух квадратичных магнитоэлектрических восприимчивостей  $\alpha_1(T)$  и  $\alpha_2(T)$  в  $\text{YbAl}_3(\text{VO}_3)_4$ . На вставке показана их зависимость от обратной температуры. Точки – эксперимент, линии – теория

**Теория и обсуждение результатов.** Для описания наблюдаемых магнитных и магнитоэлектрических свойств  $\text{YbAl}_3(\text{VO}_3)_4$  мы будем исходить из спин-гамильтониана основного кramerсовского дублета ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллическом поле  $D_3$  симметрии:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Yb}} = & -\mu_{\perp}(\hat{\sigma}_x H_x + \hat{\sigma}_y H_y) - \mu_{\parallel} \hat{\sigma}_z H_z - \\ & - P_x [c_1 \hat{\sigma}_y H_z + c_2 \hat{\sigma}_z H_y + c_3 (\hat{\sigma}_x H_x - \hat{\sigma}_y H_y)] - \\ & - P_y [-c_1 \hat{\sigma}_x H_z - c_2 \hat{\sigma}_z H_x - c_3 (\hat{\sigma}_x H_y + \hat{\sigma}_y H_x)] - \\ & - \Delta E_{VV}(\mathbf{H}, \mathbf{P}), \end{aligned} \quad (2)$$

где первые три слагаемых определяют зеemanовское расщепление основного дублета  $\text{Yb}^{3+}$  в магнитном поле,  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$  – компоненты матрицы Паули дублета, а  $\mu_{\perp}, \mu_{\parallel}$  – магнитные моменты дублета соответственно в базисной плоскости и вдоль оси  $c$ . Члены в квадратных скобках определяются магнитоэлектрическим взаимодействием, характеризуемым константами  $c_{1,2,3}$ . Последний член  $\Delta E_{VV}(\mathbf{H}, \mathbf{P})$ , имеющий ван-флековское происхождение, связан со смещением вниз “центра тяжести” основного дублета за счет примешивания возбужденных состояний  $\text{Yb}^{3+}$  и может быть представлен в виде

$$\Delta E_{VV}(\mathbf{H}, \mathbf{P}) = \frac{1}{2} \chi_{VV}^{\perp} (H_x^2 + H_y^2) + \frac{1}{2} \chi_{VV}^{\parallel} H_z^2 + \quad (3)$$

$$+P_x[\nu_1 H_y H_z + \nu_2 (H_x^2 + H_y^2)] + P_y[-\nu_1 H_x H_z - 2\nu_2 H_x H_y],$$

где  $\chi_{VV}^\perp$ ,  $\chi_{VV}^\parallel$  – величины, определяющие ван-Флекковский вклад в магнитную восприимчивость, а  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  – ван-Флекковский вклад в электрическую поляризацию.

Учитывая, что в (2) наиболее сильным является зеемановское взаимодействие, средние значения компонент матриц Паули определяются из выражений

$$\sigma_{x,y,z} = \langle \hat{\sigma}_{x,y,z} \rangle = \frac{\mu_{\perp,\parallel} H_{x,y,z}}{\Delta} \text{th}(\Delta/k_B T), \quad (4)$$

где индексы  $\perp, \parallel$  относятся соответственно к  $(x, y)$ - и  $z$ -компонентам,  $2\Delta(\mathbf{H}) = 2[\mu_{\perp}^2 (H_x^2 + H_y^2) + \mu_{\parallel}^2 H_z^2]^{1/2}$  – расщепление основного дублета в поле. Намагниченность системы вдоль и перпендикулярно оси  $c$  при низких температурах равна

$$M_{\perp,\parallel} \approx N[\mu_{\perp,\parallel} \text{th}(\mu_{\perp,\parallel} H_{\perp,\parallel}/k_B T) + \chi_{VV}^{\perp,\parallel}] / Z(T), \quad (5)$$

где  $Z(T) = 1 + \sum_{i=1,2,3} e^{-E_i/k_B T}$  – статсумма иона  $\text{Yb}^{3+}$ ,

в которой  $E_i$  есть энергии трех возбужденных дублетов в кристаллическом поле, равные, согласно [15], 68, 164 и 546  $\text{см}^{-1}$ ,  $N$  – число ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в 1 г. Наблюдаемые кривые намагничивания при низких  $T$  (см. рис. 1) хорошо описываются при  $\mu_{\perp} = 0.81 \mu_B$ ,  $\mu_{\parallel} = 1.84 \mu_B$ ,  $N\chi_{VV}^{\perp} = 5.3 \cdot 10^{-5} \text{см}^3/\text{г}$  и  $N\chi_{VV}^{\parallel} = 2 \cdot 10^{-5} \text{см}^3/\text{г}$ . Для описания начальной магнитной восприимчивости, которая измерялась вплоть до комнатных температур, использовали выражение

$$\chi_{\perp,\parallel}(T) \approx N[(\mu_{\perp,\parallel}^2/k_B T)(1 + \delta_{\perp,\parallel}) + \chi_{VV}^{\perp,\parallel}(1 + \eta_{\perp,\parallel})] / Z(T), \quad (6)$$

которое получено из (5) с учетом вкладов от заселения возбужденных дублетов, описываемых функциями  $\delta_{\perp,\parallel}(T) = \sum_{i=1,2,3} \delta_{\perp,\parallel}^{(i)} e^{-E_i/k_B T}$  и  $\eta_{\perp,\parallel}(T) = \sum_{i=1,2,3} \eta_{\perp,\parallel}^{(i)} e^{-E_i/k_B T}$ , где коэффициенты  $\delta_{\perp,\parallel}^{(i)}$ ,  $\eta_{\perp,\parallel}^{(i)}$  рассматриваются как подгоночные параметры и отражают относительный вклад возбужденных дублетов соответственно в их зеемановское расщепление и смещение их “центров тяжести”. Приведенное на рис. 2 теоретическое описание температурных зависимостей восприимчивости получено при тех же параметрах, что и для кривых намагничивания, и отличных от нуля следующих коэффициентов в функциях  $\delta_{\perp,\parallel}(T)$  и  $\eta_{\perp,\parallel}(T)$ :  $\eta_{\perp}^{(2)} = -0.65$ ,  $\eta_{\perp}^{(3)} = -1.0$  и  $\delta_{\parallel}^{(1)} = 0.1$ ,  $\eta_{\parallel}^{(1)} = -0.1$ ,  $\eta_{\parallel}^{(2)} = -0.25$ ,  $\eta_{\parallel}^{(3)} = -0.9$ .

Для вычислений электрической поляризации будем исходить из термодинамического потенциала

$$\Phi(\mathbf{P}) = N \langle \hat{H}_{\text{Yb}} \rangle - \bar{P}\mathbf{E} + \frac{1}{2\chi_E^{\perp}} (P_x^2 + P_y^2) + \frac{1}{2\chi_E^{\parallel}} P_z^2, \quad (7)$$

где  $\chi_E^{\perp,\parallel}$  – решеточная (ди)электрическая восприимчивость кристалла вдоль и перпендикулярно оси  $c$ . Минимизируя (7) по поляризации, получаем для нее выражения в форме (1), но с коэффициентами  $\alpha_{1,2}$ , зависящими от магнитного поля:

$$\alpha_{1,2}(H, T) = \left[ \frac{D_{1,2} k_B}{\Delta(\mathbf{H})} \text{th}(\Delta(\mathbf{H})/k_B T) + \alpha_{1,2}^{VV} \right] / Z(T), \quad (8)$$

где  $D_1 = N\chi_E^{\perp}(c_1\mu_{\perp} + c_2\mu_{\parallel})/k_B$ ,  $D_2 = N\chi_E^{\perp}c_3\mu_{\perp}/k_B$ ,  $\alpha_{1,2}^{VV} = N\chi_E^{\perp}\nu_{1,2}$ . При  $\Delta \ll k_B T$  величины  $\alpha_{1,2}$  не зависят от поля и представляют собой квадратичные магнитоэлектрические восприимчивости  $\alpha_{1,2}(T) = (D_{1,2}/T + \alpha_{1,2}^{VV})/Z(T)$ , которые описывают эксперимент (см. рис. 6) при  $D_1 = 103 \text{мкКл}/(\text{м}^2 \cdot \text{T}^2 \cdot \text{К})$ ,  $\alpha_{1,2}^{VV} = -0.67 \text{мкКл}/(\text{м}^2 \cdot \text{T}^2)$ ,  $D_2 = 32.6 \text{мкКл}/(\text{м}^2 \times \text{T}^2 \cdot \text{К})$ ,  $\alpha_2^{VV} = 0.45 \text{мкКл}/(\text{м}^2 \cdot \text{T}^2)$ . При этих же значениях магнитоэлектрических параметров описываются и полевые зависимости поляризации (см. рис. 5). Отклонение их от квадратичной зависимости при больших полях и низких температурах связано с насыщением процесса намагничивания иона  $\text{Yb}^{3+}$ .

Проведенный анализ магнитоэлектрических свойств  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  показывает, что основной вклад в них при низких температурах дает основной дублет, определяемый слагаемыми в квадратных скобках в исходном спин-гамильтониане (2) и первыми членами в формуле (8) для  $\alpha_{1,2}(H, T)$ . Последние слагаемые соответствуют результатам квантовой теории магнитоэлектрических свойств редкоземельных ферроборатов [20]. В ее основе лежит одноионный механизм возникновения поляризации либо за счет индуцирования электрического дипольного момента в  $4f$ -состояниях редкоземельного иона из-за воздействия нецентросимметричного кристаллического поля и магнитного/обменного поля (электронный вклад), либо за счет смещений редкоземельных ионов относительно окружения в кристалле (ионный вклад). При этом оператор магнитоэлектрического взаимодействия (электрическая поляризация) определяется линейной комбинацией довольно большого числа мультипольных моментов редкоземельного иона, допускаемых симметрией и усредняемых по всему мультиплету при вычислении поляризации. В случае крамерсовского дублета магнитоэлектрические параметры спин-гамильтониана  $c_{1,2,3}$  определяются во втором порядке теории возмущений по магнитоэлектрическому и зеемановскому взаимодействиям и включают матричные элементы этих операторов между состояниями основного и возбужденных дублетов. Таким образом, низкотемпературные магнитоэлектрические

свойства, определяемые крамерсовым дублетом, можно описать небольшим числом эффективных магнитоэлектрических констант.

**Закключение.** Таким образом, в работе впервые изучена симметрия анизотропных магнитоэлектрических свойств монокристалла алюмобората  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и показано, что она полностью соответствует тригональной структуре кристалла. Установлено, что поляризация в базисной плоскости  $P_{a,b}$  квадратично зависит от магнитного поля при небольших полях и характеризуется двумя квадратичными магнитоэлектрическими константами. Предложена теоретическая модель на основе спин-гамильтониана основного крамерсовского дублета ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллическом поле с учетом допускаемых симметрией магнитоэлектрических взаимодействий, которая позволила количественно описать все наблюдаемые магнитные и магнитоэлектрические свойства  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и определить соответствующие параметры спин-гамильтониана. Выявленные на примере алюмобората иттербия симметричные свойства магнитоэлектрических эффектов и особенности их зависимости от магнитного поля и температуры следует ожидать и в других представителях этого нового актуального класса магнитоэлектриков.

Авторы признательны М.Н. Поповой и Л.Н. Безматерных за предоставление монокристаллического образца  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и А.Г. Пименову за помощь в проведении магниторезонансных измерений в магнитном поле. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты 14-02-91000, 15-02-07647).

1. Н. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
2. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, А. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 335 (2005).
3. 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).
4. Т. Kimura, Т. Goto, Н. Shintani, К. Ishizaka, Т. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
5. Т. Goto, Т. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257201 (2004).
6. Т. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **71**, 224425 (2005).
7. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, А. П. Пятаков, С. С. Кротов, К. И. Камиллов, 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. А. А. Мухин, Г. П. Воробьев, В. Ю. Иванов, А. М. Кадомцева, А. С. Нарижная, А. М. Кузьменко, Ю. Ф. Попов, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 305 (2011).
9. 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(R) (2011).
10. К.-С. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, and C. W. Chu, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032046 (2012).
11. R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **81**, 220402 (2010).
12. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, А. П. Пятаков, А. К. Звездин, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим, В. Л. Темеров, *Изв. РАН, серия физическая* **78**, 165 (2014).
13. А. М. 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).
14. К.-С. Liang, Thesis in <https://uh-ir.tdl.org/uh-ir/bitstream/handle/10657/477/LIANG-DISSERTATION-2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
15. M. N. Popova, K. N. Boldyrev, P. O. Petit, B. Viana, and L. N. Bezmaternykh, *J. Phys.: Con. Mat.* **20**, 455210 (2008).
16. V. L. Temerov, A. E. Sokolov, A. L. Sukhachev, A. F. Bovina, I. S. Edel'man, and A. V. Malakhovskii, *Crystallogr. Rep.* **53**, 1157 (2008).
17. А. А. Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, S. P. Lebedev, and A. M. Prochorov, *Infrared Phys.* **25**, 369 (1985); G. V. Kozlov and A. A. Volkov, *Coherent Source Submillimetre Wave Spectroscopy*, in *Millimetre and Submillimetre Wave Spectroscopy of Solids.*, ed. by G. Grüner, Springer, Berlin (1998).
18. А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Л. Н. Безматерных, И. А. Гудим, В. Л. Темеров, *Тезисы докладов XXXVI совещания по физике низких температур*, Россия, Санкт-Петербург (2012), с. 162.
19. А. А. Mukhin, А. М. Kuzmenko, and V. Yu. Ivanov, *Book of Abstracts of International Conference "Magnetic resonance: fundamental research and pioneering applications (MR-70)"* Russia, Kazan (2014).
20. А. И. Popov, D. I. Plokhov, and A. K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **87**, 024413 (2013).