

МАГНИТНЫЕ, МАГНИТОУПРУГИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$

А. А. Демидов^{a*}, Д. В. Волков^b, И. А. Гудим^c, Е. В. Еремин^c, К. Н. Болдырев^d

^aБрянский государственный технический университет
241035, Брянск, Россия

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

^cИнститут физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^dИнститут спектроскопии Российской академии наук
142190, Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 апреля 2014 г.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств монокристалла алюмобората $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Теоретическое рассмотрение, основанное на модели кристаллического поля для редкоземельного иона, позволило проинтерпретировать все измеренные свойства. Определены параметры кристаллического поля. Описаны температурные (3–300 К) и полевые (до 9 Тл) зависимости намагниченности. Рассчитанные полевые и температурные зависимости мультипольных моментов иона Tm^{3+} в $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ позволили описать магнитострикцию и низкотемпературные аномалии теплового расширения.

DOI: 10.7868/S0044451014100186

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивно исследуемые в последние годы редкоземельные бораты $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}$) имеют тригональную структуру и обладают важными в практическом отношении магнитоэлектрическими свойствами (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, 4, 7] и недавно представлена квантовая теория их магнитоэлектричества [8]. Бораты с одной магнитной подсистемой (алюмобораты $\text{RAl}_3(\text{VO}_3)_4$) сочетают люминесцентные и ярко выраженные нелинейные оптические свойства и, как недавно было установлено, характеризуются яркими магнитоэлектрическими свойствами [9–12].

Усилившийся интерес к боратам $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$ связан с обнаружением в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ рекордной для мультиферроиков магнитоэлектрической поляриза-

ции, которая в поле 7 Тл составляет $\Delta P_{ab}(B_b) \approx -3600$ мкКл/м² при $T = 3$ К [10] и в несколько раз превышает известные максимальные значения поляризации, в том числе и в ферроборатах. В работе [12] удалось обнаружить, что поляризация $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ достигает при $T = 5$ К в поле $B = 9$ Тл существенно большего значения $\Delta P_{ba}(B_a) \approx -5240$ мкКл/м². В алюмоборате $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ также обнаружен большой магнитоэлектрический эффект (около 750 мкКл/м²) [9, 11].

Магнитострикция алюмоборатов с $\text{R} = \text{Tm}, \text{Ho}$ и тепловое расширение с $\text{R} = \text{Tm}$ экспериментально исследованы в работах [9, 10]. Ранее для ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ с $\text{R} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Dy}$ [13–16] и алюмобората $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [17] были проведены расчеты кривых магнитострикции, деформационных восприимчивостей и теплового расширения в рамках подхода, разработанного в работах [18, 19] и реализованного для случая тригональной симметрии в работе [13], которые позволили описать обнаруженные в эксперименте яркие аномалии магнитоупругих свойств, а также предсказать ряд эффектов.

*E-mail: demandr@yandex.ru

Цель данной работы — изучение термодинамических свойств алюмобората $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$, сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов и определение параметров соединения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены из растворов-расплавов на основе трималибата висмута и молибдата лития [20] 85 % масс. $[\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 0.4\text{Li}_2\text{MoO}_4]$ + 15 % масс. $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ по технологии, подробно описанной в работе [21]. Магнитные свойства были исследованы с помощью PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур 3–300 К и магнитных полях до 9 Тл. Спектры поглощения регистрировались в широком температурном (3.2–300 К) и спектральном (2000–25000 cm^{-1}) диапазонах на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR со спектральным разрешением 0.1 cm^{-1} . Для получения данных о порядке энергетических уровней основного состояния были зарегистрированы спектры поглощения линейно поляризованного света в геометрии $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (σ -поляризация) и $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (π -поляризация).

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

При расчетах использовались результаты исследований изоструктурных алюмоборату $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ соединений: $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [12, 17], галлобората $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ [5], ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [2, 13–16], а также гранатов $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [18] и цирконов RXO_4 ($X = \text{P}, \text{V}$) [19, 22].

Для расчета магнитных и магнитоупругих 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} :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{ME}, \quad (1)$$

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

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

Гамильтониан КП D_3 -симметрии записан для случая, когда тригональной осью является ось c , а осью

второго порядка — ось a . В этих выражениях B_q^k — параметры КП, $C_q^{(k)}$ — неприводимые тензорные операторы, g_J — фактор Ланде, \mathbf{J} — оператор углового момента редкоземельного иона.

Намагниченность парамагнитного $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ во внешнем поле \mathbf{V} равна

$$\mathbf{M} = g_J \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle. \quad (4)$$

Магнитоупругий гамильтониан редкоземельной подсистемы \mathcal{H}_{ME} для кристалла тригональной симметрии с учетом операторов четвертого порядка был выписан ранее в работе [13]. Как в ней было показано, выражения для магнитоупругости имеют вид линейных комбинаций мультипольных моментов R -иона. Коэффициентами являются комбинации соответствующих магнитоупругих коэффициентов и определяемых симметрией упругих податливостей. Приведем необходимые для интерпретации магнитоупругости $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ выражения для продольной (5) и поперечной (6) магнитоупругости в поле вдоль оси a , где эти комбинации обозначены как A, B, C, D и т. д. (подробнее см. работу [13]):

$$\begin{aligned} \left[\frac{\Delta l}{l} \right]_{[100]}^{[100]} = \frac{\Delta a}{a} \Big|_{\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}} = \\ = \Delta \{ A_a \alpha_J \langle O_2^0 \rangle + B_a \beta_J \langle O_4^0 \rangle + C_a \beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle + \\ + D \alpha_J \langle \Omega_2^1 \rangle + E \alpha_J \langle O_2^2 \rangle + F \beta_J \langle \Omega_4^1 \rangle + \\ + G \beta_J \langle O_4^2 \rangle + H \beta_J \langle O_4^4 \rangle \}, \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\Delta l}{l} \right]_{[100]}^{[001]} = \frac{\Delta c}{c} \Big|_{\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}} = \\ = \Delta \{ A_c \alpha_J \langle O_2^0 \rangle + B_c \beta_J \langle O_4^0 \rangle + C_c \beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle \}. \quad (6) \end{aligned}$$

В этих выражениях верхний и нижний индексы при $[\Delta l/l]$ — единичные векторы для направления измерения магнитоупругости и направления магнитного поля, α_J и β_J — коэффициенты Стевенса, $\langle O_n^m \rangle$ и $\langle \Omega_n^m \rangle$ — тепловые средние соответствующих эквивалентных операторов, рассчитываемые на энергетическом спектре и волновых функциях R -иона, формируемых кристаллическим полем и внешним полем \mathbf{V} . Расчет изменений всех этих тепловых средних дает возможность понять, какие из них определяют полевые и температурные зависимости магнитоупругости.

Магнитоупругий вклад в тепловое расширение также рассчитывается по приведенным выше формулам (5) и (6), в которых следует вычислить температурные изменения мультипольных моментов редкоземельного иона в отсутствие внешнего поля.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В формировании физических свойств редкоземельных соединений важнейшую роль играет кристаллическое поле, которое в значительной степени определяет электронную структуру редкоземельных ионов (энергетический спектр и волновые функции). При низких температурах существенный вклад дает также магнитоупругое взаимодействие, связанное с изменением асферичности $4f$ -оболочки R-иона при изменении внешних параметров (температуры, магнитного поля и т.д.). Магнитоупругие явления (магнотрикция, аномалии параметров решетки и упругих констант) сильно зависят от R-иона и симметрии его окружения. Для корректного описания магнитных и магнитоупругих свойств необходимо использовать в расчетах надежный набор параметров КП B_q^k , поэтому описание свойств $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ необходимо начать с определения параметров КП.

При поиске параметров КП учитывались спектроскопическая информация и определенные параметры КП для $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Tm}^{3+}$ из работы [23]. Хотя в [23] исследовался алюмоборат $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Tm}^{3+}$, а не $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$, по-видимому, схемы энергетических уровней (порядок дублетов и синглетов, их число) для этих двух соединений не должны сильно различаться, при этом различия в конкретных расщеплениях между уровнями возможны. Расчет с параметрами КП для $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Tm}^{3+}$ из [23] и последующее сравнение с измеренными нами магнитными характеристиками показали существенное отличие получаемой анизотропии намагниченности от обнаруженной в эксперименте. Рассчитанная кривая намагниченности для направления поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ $M_c(B)$ и температурные зависимости $M_c(T)$ при $B = 0.1\text{--}9$ Тл идут существенно ниже экспериментальных кривых. При этом для направления поля в базисной плоскости рассчитанные кривые $M_{\perp c}(B)$ и $M_{\perp c}(T)$ близки к экспериментальным.

Проведенный для $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ анализ измерений спектров пропускания позволил идентифицировать следующие значения энергий основного мультиплета иона Tm^{3+} (d -дублет): $0, 27^d, 100^d, 197, 256, 290, 315, 363^d, 458^d$ см $^{-1}$. Отметим, что полученные энергии согласуются с данными для иона Tm^{3+} в $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Tm}^{3+}$ из работы [23], где были исследованы только некоторые нижние уровни основного мультиплета.

Для определения параметров КП $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ использовалась информация об определенной струк-

туре основного мультиплета (значения энергий, порядок синглетов и дублетов), 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 К до 300 К при $B = 0.1, 9$ Тл. В качестве начальных значений параметров КП использовали параметры для $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4:\text{Tm}^{3+}$ [23], $\text{TbAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [24], $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [17] и $\text{HoGa}_3(\text{VO}_3)_4$ [5]. В результате, руководствуясь критериями описания $M_{c,\perp c}(T)$, $M_{c,\perp c}(B)$ и воспроизведением структуры основного мультиплета, был выбран набор параметров КП, который позволяет наиболее хорошо описать всю совокупность экспериментальных данных (B_q^k , в см $^{-1}$):

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 561, & B_0^4 &= -938, & B_{-3}^4 &= -475, \\ B_0^6 &= 540, & B_{-3}^6 &= -137, & B_6^6 &= 575. \end{aligned} \quad (7)$$

Поскольку эти параметры были определены при расчетах на базисе основного мультиплета, они могут рассматриваться только как пригодные для описания термодинамических свойств.

Набору параметров (7) соответствуют следующие значения энергий 13 нижних штарковских уровней основного мультиплета иона Tm^{3+} в $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ ($B = 0$): $0, 27^d, 93.6^d, 148, 252.5, 293, 301, 385^d, 497^d$ см $^{-1}$. Получаемая при расчете структура уровней основного мультиплета в точности воспроизводит определенную в эксперименте и близка к экспериментальным значениям энергий.

На рис. 1 видно, что с ростом поля кривые $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 3$ К демонстрируют большую анизотропию. Рассчитанные кривые намагничивания с параметрами (7) хорошо описывают соответствующие экспериментальные кривые при $T = 3, 295$ К. Эффект Зеемана, соответствующий рассчитанным $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 3$ К, представлен на вставке на рис. 1. Больше при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$, чем при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, расщепление нижних энергетических уровней иона Tm^{3+} определяет наблюдаемое поведение кривых $M_{c,\perp c}(B)$.

На рис. 1 видно, что кривая $M_c(B)$ при $T = 295$ К располагается выше, чем при $T = 3$ К, хотя обычно у парамагнитных соединений с ростом температуры намагниченность уменьшается. Данное обстоятельство обусловлено большими расстояниями между нижними энергетическими уровнями основного мультиплета иона Tm^{3+} в $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и их слабым расщеплением при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (см. вставку на рис. 1). В результате не участвующие в намагничивании при низких температурах уровни при больших температурах начинают давать свой вклад в намагниченность $M_c(B)$ соединения.

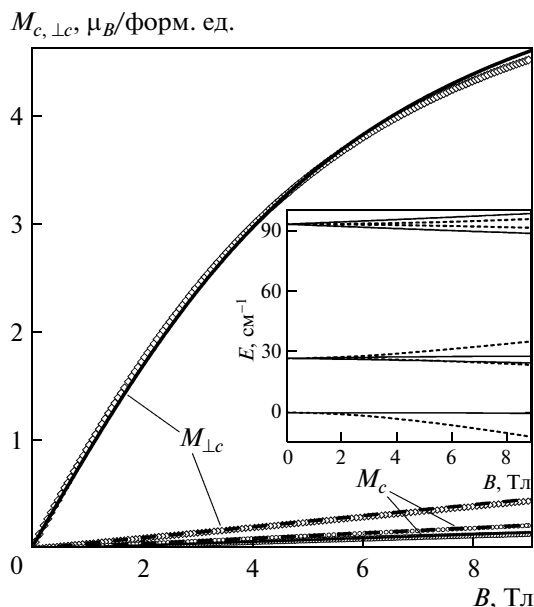


Рис. 1. Кривые намагничивания $TmAl_3(BO_3)_4$ для $B \parallel c$ и $B \perp c$ при $T = 3$ К (сплошные линии) и $T = 295$ К (штриховые линии). Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. На вставке — эффект Зеемана при $T = 3$ К (приведены 5 нижних уровней основного мультиплета иона Tm^{3+} для $B \parallel c$ (сплошные линии) и $B \perp c$ (штриховые линии))

Отметим, что нами был проведен расчет эффекта Зеемана и в сильных полях (до 200 Тл) при $B \parallel c$, $B \perp c$ с целью исследовать возможные эффекты, связанные с взаимодействием энергетических уровней иона Tm^{3+} в магнитном поле (кроссовер), которые дают ценную информацию о КП. В парамагнитных соединениях со структурой циркона RXO_4 ($X = P, V$) кроссоверы встречаются почти для всех R и сопровождаются яркими магнитными аномалиями на магнитных характеристиках (см., например, [25, 26]). Аналогичные эффекты в средних и сильных магнитных полях ожидаются и в алюмоборатах $RAl_3(BO_3)_4$. Расчеты показали, что в $TmAl_3(BO_3)_4$ для $B \parallel c$ и $T = 4.2$ К вблизи 90 Тл наблюдается кроссовер, результатом которого является большой скачок (около $5\mu_B$) на кривой $M_c(B)$ и соответствующий максимум на дифференциальной магнитной восприимчивости dM_c/dB . Величины полей, в которых имеют место кроссоверы, сильно зависят от конкретных параметров КП и могут быть индикаторами для их уточнения.

На рис. 2 изображены температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T)$ при $B = 0.1$ Тл,

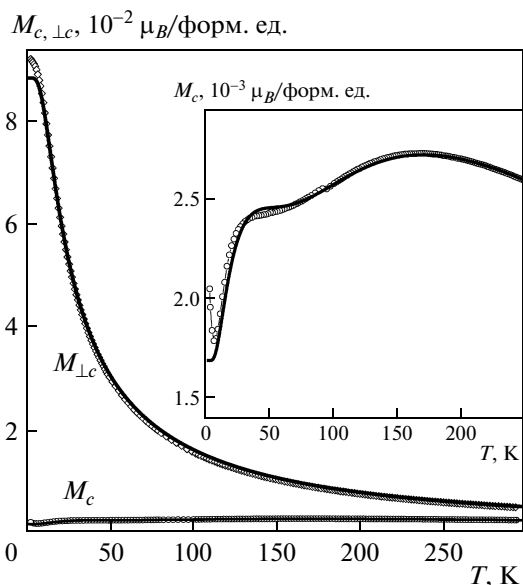


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}$ $TmAl_3(BO_3)_4$ при $B = 0.1$ Тл. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. На вставке — кривые $M_c(T)$ в увеличенном масштабе

которые можно трактовать как восприимчивость. Видно, что рассчитанные кривые хорошо описывают экспериментальные. Найденные параметры КП позволяют воспроизвести аномалию типа Шоттки вблизи $T = 30$ К на экспериментальной зависимости $M_c(T)$ (см. вставку на рис. 2), связанную с перераспределением населенностей нижних состояний иона Tm^{3+} . При этом рассчитанная при самых низких температурах кривая $M_c(T)$ стремится к постоянному значению, в отличие от экспериментальной кривой, на которой обнаружено низкотемпературное возрастание (вставка на рис. 2). Возможное наличие парамагнитных примесей в образце обуславливает это отличие.

Отметим, что ранее в работах [9, 11] были измерены кривые восприимчивости $\chi_{a,c}(T)$ $TmAl_3(BO_3)_4$. Интересно, что сравнение кривой $\chi_c(T)$ из работ [9, 11] и измеренной нами $M_c(T)$ при $B = 0.1$ Тл показывает существенное различие в низкотемпературной части (при $T < 50$ К). Кривая $\chi_c(T)$ из [9, 11] с понижением температуры растет, а измеренная нами зависимость $M_c(T)$ при $B = 0.1$ Тл (и при больших значениях B) уменьшается. При этом расчеты с разными параметрами КП показывают уменьшение восприимчивости с понижением температуры при $T < 50$ К. Можно предположить, что при изме-

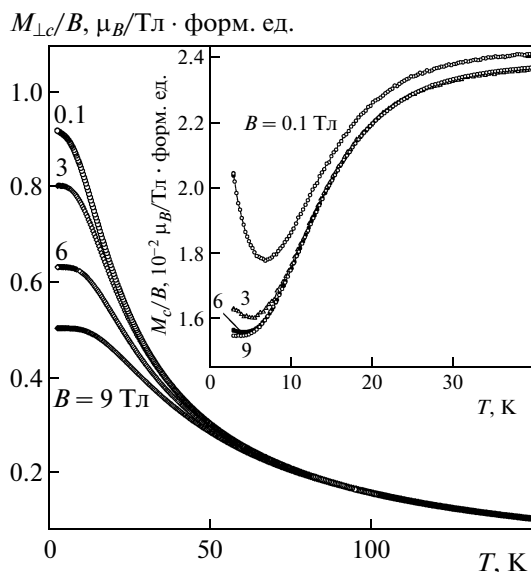


Рис. 3. Экспериментальные температурные зависимости $M_{\perp c}/B$ и M_c/B (низкотемпературная область на вставке) $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при разных значениях поля

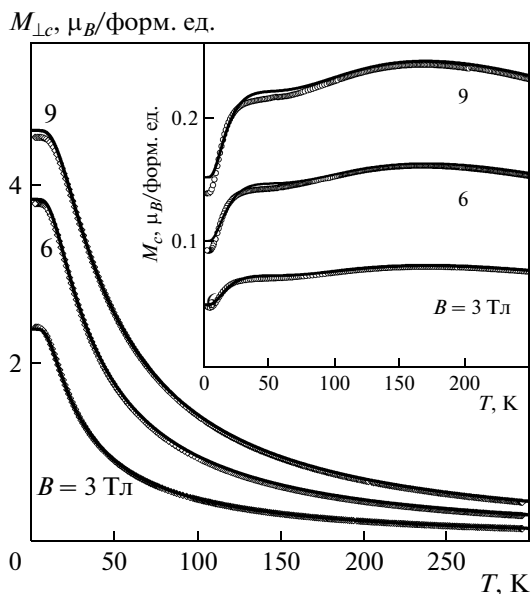


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $M_{\perp c}$ и M_c (на вставке) $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при разных значениях поля. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет

рении $\chi_c(T)$ авторами работ [9, 11] была допущена разориентация, в результате которой дополнительная составляющая от восприимчивости в базисной плоскости существенно увеличила измеренную величину $\chi_c(T)$.

Показанные на рис. 3 экспериментальные зависимости $M_{c,\perp c}/B(T)$ при $B = 0.1, 3, 6, 9$ Тл позволяют понять, как меняется характер температурной зависимости намагниченности в поле B от величины приложенного поля. Видно, что для направления $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (вставка на рис. 3) с ростом поля B низкотемпературная аномалия становится менее выраженной и пропадает при $B > 6$ Тл. При этом вид и положение аномалии типа Шоттки вблизи $T = 30$ К, определяемой расщеплением (около 27 см^{-1}) между нижними энергетическими уровнями иона Tm^{3+} , не зависят от величины приложенного поля B .

Из представленных на рис. 4 экспериментальных и рассчитанных зависимостей $M_{c,\perp c}(T)$ при $B = 3, 6, 9$ Тл следует, что удается хорошо описать все особенности экспериментальных кривых во всем исследованном диапазоне температур. Отметим, что приведенные зависимости $M_c(T)$ при $B = 3-9$ Тл демонстрируют рост намагниченности $M_c(B)$ с ростом температуры, который был отмечен при анализе кривых намагничивания $M_c(B)$ при $T = 3$ К и $T = 295$ К (см. рис. 1).

Ранее в работе [17] были рассчитаны полевые и

температурные зависимости мультипольных моментов иона Ho^{3+} в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$, которые позволили описать магнитострикцию из работы [10] и предсказать аномалии теплового расширения. Мы провели аналогичные расчеты для $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$.

Продольная и поперечная магнитострикции $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ для направления поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ были измерены в работе [9] в интервале температур от 3 К до 100 К в полях до 7 Тл. Представленные на рис. 5а экспериментальные кривые продольной магнитострикции [9] для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ и $T = 3-100$ К нелинейны. Видно, что поле вдоль оси a приводит к сжатию кристалла в направлении оси a . На рис. 5б приведены полевые зависимости мультипольных моментов, входящих в формулу (5), для направления поля в базисной плоскости $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при $T = 3$ К. Под мультипольными моментами подразумевается их изменение в поле:

$$\begin{aligned} \langle O_n^m \rangle &= \langle O_n^m \rangle_B - \langle O_n^m \rangle_{B=0}, \\ \langle \Omega_n^m \rangle &= \langle \Omega_n^m \rangle_B - \langle \Omega_n^m \rangle_{B=0}. \end{aligned} \tag{8}$$

Сравнение полевых зависимостей всех мультипольных моментов на рис. 5б показывает, что момент $\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ (кривая 1) сильнее, чем другие моменты, растет с ростом поля. Поведение этого момента находится в полном согласии с экспериментальной полевой зависимостью магнитострикции для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при

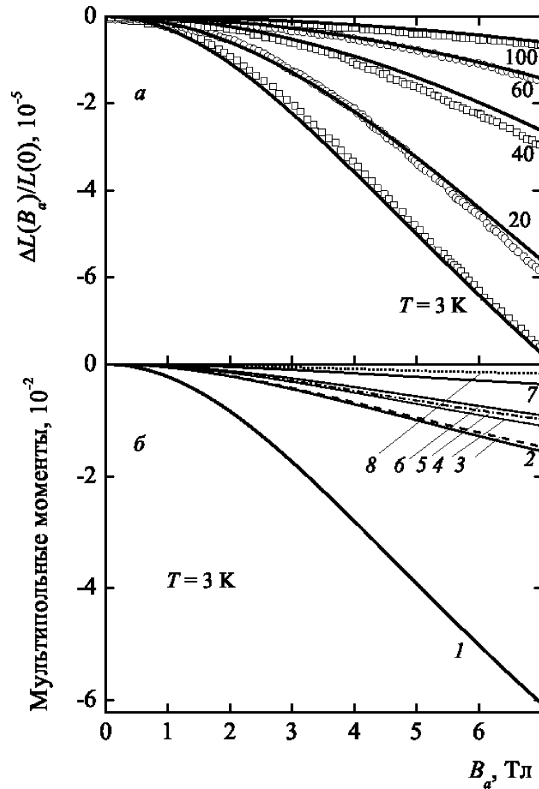


Рис. 5. Экспериментальные (значки) полевые зависимости продольной магнитострикции $TmAl_3(BO_3)_4$ [9] вдоль оси a кристалла и рассчитанные (линии) полевые зависимости мультипольных моментов иона Tm^{3+} в $TmAl_3(BO_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$; a — $T = 3-100$ К, $E\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$; b — $T = 3$ К, $-\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$ (1), $-\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ (2), $-\beta_J\langle \Omega_4^1 \rangle$ (3), $-\alpha_J\langle \Omega_2^1 \rangle$ (4), $\beta_J\langle \Omega_4^4 \rangle$ (5), $-\beta_J\langle \Omega_4^0 \rangle$ (6), $-\alpha_J\langle \Omega_2^0 \rangle$ (7), $-\beta_J\langle \Omega_4^3 \rangle$ (8)

$T = 3$ К (рис. 5a). Это позволило нам оценить коэффициент E (см. формулу (5)) из сопоставления экспериментальной и рассчитанной кривых, принимая во внимание также, что все остальные мультипольные моменты ведут себя аналогичным образом. Коэффициент E , как и все остальные коэффициенты в формулах (5), (6), является комбинацией магнитоупругих коэффициентов B_{nm}^μ и упругих констант C_0^ν (обозначения см. в работе [13]). Он имеет вид

$$E = \frac{B_{22}^\varepsilon C_0^{\xi} - B_{22}^\xi C_0^{\varepsilon\xi}}{\sqrt{2} \left(C_0^\varepsilon C_0^\xi - (C_0^{\varepsilon\xi})^2 \right)}. \quad (9)$$

Его величина составляет $E = -1.28 \cdot 10^{-3}$. Расчет

полевых зависимостей актуального момента $\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$ для больших температур, при которых проведены измерения магнитострикции, показывает хорошее общее согласие с экспериментом (см. рис. 5a). Все остальные мультипольные моменты, как показывают расчеты, остаются меньшими при всех температурах. Отметим, что согласно [17], наибольшим мультипольным моментом, ответственным за поведение магнитострикции $HoAl_3(BO_3)_4$ при направлении поля в базисной плоскости, также является момент $\alpha_J\langle O_2^2 \rangle$ (и $\beta_J\langle O_4^2 \rangle$ в некоторой степени).

Мы попробовали описать и кривые магнитострикции вдоль оси c при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ из работы [9]. В данных для поперечной стрикции обращает на себя внимание существенное различие кривых для $T = 3$ К и $T = 5$ К. Например, в поле 7 Тл величина поперечной магнитострикции при $T = 3$ К примерно в 1.7 раза больше, чем при близкой температуре $T = 5$ К (см. рис. 3b в работе [9]). При этом форма кривой для $T = 3$ К заметно отличается от всех других измеренных кривых продольной и поперечной магнитострикции при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$. Причина сильного различия поперечной магнитострикции при $T = 3$ К и $T = 5$ К в соединении с редкоземельным ионом Tm^{3+} непонятна. Можно предположить наличие примесей в образце и/или эффекты разориентации при измерении.

Расчет полевых зависимостей мультипольных моментов $-\alpha_J\langle O_2^0 \rangle$, $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ и $-\beta_J\langle \Omega_4^3 \rangle$, входящих в формулу (6) для магнитострикции вдоль тригональной оси, для направления поля в базисной плоскости $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при $T = 5$ К показывает, что момент $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ сильнее, чем другие моменты, растет с ростом поля. Поведение этого момента находится в хорошем согласии с экспериментальной зависимостью магнитострикции для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при $T = 5$ К. Кривые поперечной магнитострикции обнаруживают существенно более сильную температурную зависимость, чем кривые продольной магнитострикции. Однако рассчитанная температурная зависимость для момента $-\beta_J\langle O_4^0 \rangle$ отличается от обнаруженной в эксперименте. И ни один из мультипольных моментов, входящих в формулу (6), не демонстрирует температурную зависимость близкую к той, что обнаружена для поперечной магнитострикции. Мы не стали учитывать мультипольные моменты шестого порядка, для которых заранее нельзя исключить более сильную температурную зависимость, поскольку низкотемпературные данные для поперечной магнитострикции вызывают у нас сомнения.

Низкотемпературные аномалии теплового расширения были экспериментально обнаружены для

многих редкоземельных соединений: интерметаллидов [27], парамагнитных гранатов [18, 28], цирконов [22] и др. Экспериментальные данные были описаны в терминах редкоземельного вклада, пропорционального линейной комбинации мультипольных моментов R-иона и рассчитанного в первом порядке теории возмущений по магнитоупругому взаимодействию \mathcal{H}_{ME}^R [18, 19, 22, 28].

Температурные зависимости мультипольных моментов R-ионов определяют температурные зависимости параметров решетки (тепловое расширение) в области низких температур, где фонный вклад уже выморожен. Возможность наблюдения редкоземельного вклада зависит от температуры Дебая соединения и соответствующего поведения фононов. Редкоземельный вклад в тепловое расширение определяется энергетическим спектром (и волновыми функциями) R-иона, который формируется кристаллическим полем. В работе [14] показано, что в изоструктурном алюмоборате ферроборате $TbFe_3(BO_3)_4$ из-за большой энергетической щели между нижними уровнями иона Tb^{3+} никаких аномалий полносимметричных мультипольных моментов при $T < T_N = 40$ К нет и соответственно не ожидаются аномалии теплового расширения. Для $DyFe_3(BO_3)_4$ из-за более сложной структуры уровней полносимметричные моменты сильно зависят от температуры и аномалии теплового расширения возможны для наблюдения. Рассчитанные температурные зависимости полносимметричных моментов иона Ho^{3+} в алюмоборате $HoAl_3(BO_3)_4$ [17] предсказывают аномалии теплового расширения при $T < 100$ К.

Для алюмоборатов, насколько нам известно, тепловое расширение к данному моменту измерено только для $TmAl_3(BO_3)_4$ [9] (рис. 6а) и обнаружена немонотонная зависимость длины кристалла вдоль с-оси с минимумом вблизи $T = 50$ К и отрицательным расширением при низких температурах. На рис. 6б приведены температурные зависимости изменения полносимметричных мультипольных моментов $-\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$, $-\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ и существенно меньшего момента $-\beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle$ с коэффициентом 5. Вообще говоря, поведение всех трех полносимметричных моментов со своими коэффициентами ($A_{a,c}$, $B_{a,c}$ и $C_{a,c}$, см. формулы (5) и (6)) ответственно за наблюдаемые аномалии теплового расширения или их отсутствие при $T < 100$ К. На рис. 6б видно, что температурное изменение всех моментов находится в хорошем согласии с немонотонными экспериментальными зависимостями теплового расширения (рис. 6а). На рассчитанных температурных зависимостях всех

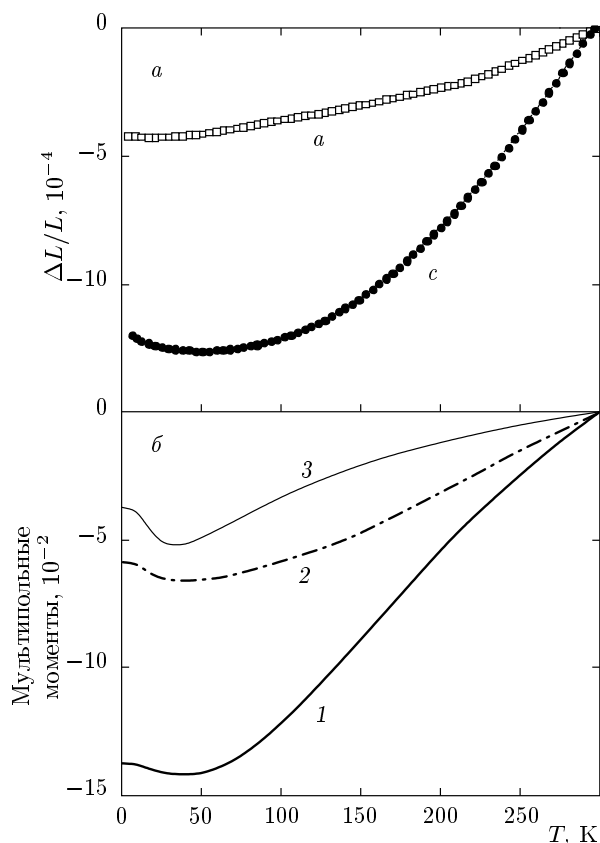


Рис. 6. Экспериментальные температурные зависимости изменения параметров a и c решетки $TmAl_3(BO_3)_4$ [9] (а). Температурные зависимости полносимметричных мультипольных моментов иона Tm^{3+} в $TmAl_3(BO_3)_4$ (б): $-\alpha_J \langle (O_2^0)_T - (O_2^0)_{T=300 \text{ К}} \rangle$ (1), $-\beta_J \langle (O_4^0)_T - (O_4^0)_{T=300 \text{ К}} \rangle$ (2), $-5\beta_J \langle (\Omega_4^3)_T - (\Omega_4^3)_{T=300 \text{ К}} \rangle$ (3)

моментов вблизи $T = 50$ К наблюдается минимум и затем, в соответствии с экспериментом, с понижением температуры они растут с разной скоростью.

Рассмотрим диапазон температур $T < 100$ К, где фонный вклад можно предполагать вымороженным и обнаруженные аномалии обусловлены редкоземельным вкладом. На рис. 7 приведено описание низкотемпературных аномалий теплового расширения при учете только одного из двух наиболее сильно меняющихся моментов: $-\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ для $\Delta a/a$ и $-\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ для $\Delta c/c$. Видно, что учет только одного момента позволяет вполне удовлетворительно описать эксперимент. Более точное описание температурных изменений параметров a и c решетки $TmAl_3(BO_3)_4$ возможно при учете всех трех моментов и подборе коэффициентов в их линейных комбинациях (формулы (5) и (6)). Выражения для коэф-

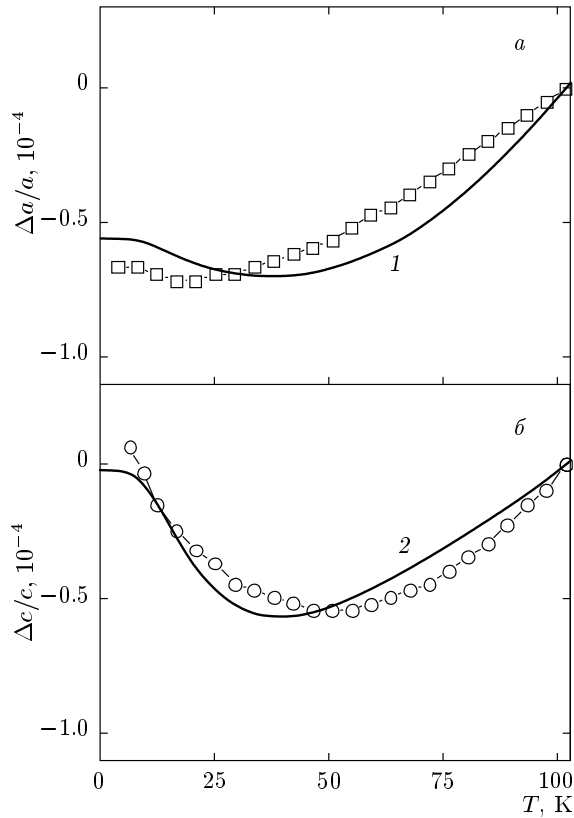


Рис. 7. Низкотемпературные зависимости изменения параметров $\Delta a/a$ (а) и $\Delta c/c$ (б) решетки $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [9] и изменения полностью симметричных мультипольных моментов иона Tm^{3+} в $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ с учетом найденных коэффициентов A_a и B_c : $-\alpha_J A_a (\langle O_2^0 \rangle_T - \langle O_2^0 \rangle_{T=100 \text{ К}})$ (1), $-\beta_J B_c (\langle O_4^0 \rangle_T - \langle O_4^0 \rangle_{T=100 \text{ К}})$ (2)

коэффициентов A_a при $\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ (формула (5)) и B_c при $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$ (6) для тригональной решетки, зависящие от магнитоупругих коэффициентов $B_{n0}^{\alpha m}$ и упругих констант $C_0^{\alpha k}$ (обозначения см. в работе [13]), имеют вид

$$A_a = \frac{B_{20}^{\alpha 1} \left(C_0^{\alpha 2} + \frac{1}{\sqrt{2}} C_0^{\alpha 12} \right) - B_{20}^{\alpha 2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} C_0^{\alpha 1} + C_0^{\alpha 12} \right)}{\sqrt{3} \left(C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2 \right)}, \quad (10)$$

$$B_c = \frac{B_{40}^{\alpha 1} \left(C_0^{\alpha 2} - \frac{2}{\sqrt{2}} C_0^{\alpha 12} \right) + B_{40}^{\alpha 2} \left(\frac{2}{\sqrt{2}} C_0^{\alpha 1} - C_0^{\alpha 12} \right)}{\sqrt{3} \left(C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2 \right)}. \quad (11)$$

Информация о величинах магнитоупругих коэффициентов и упругих констант для $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ отсутствует. Однако анализ экспериментальных зависимостей теплового расширения позволяет по низкотемпературным участкам ($T < 100 \text{ К}$) оценить коэффициенты A_a и B_c : $A_a = 3.45 \cdot 10^{-3}$, $B_c = 7.3 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, данные по тепловому расширению могут служить ориентиром при поиске значений магнитоупругих коэффициентов и упругих констант.

Отметим, что параметры КП (7), позволившие успешно описать магнитоупругие эффекты в $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [9], были определены из измеренных нами магнитных характеристик и наших спектроскопических данных.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование магнитных, магнитоупругих и спектроскопических свойств алюмобората $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Определенные параметры КП позволили интерпретировать все измеренные характеристики $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и обнаруженные особенности.

Описаны температурные и полевые зависимости намагниченности $M_{c,\perp c}(T, B)$. Установлено различие низкотемпературного участка ($T < 50 \text{ К}$) кривой $M_c(T)$ для $B = 0.1 \text{ Тл}$, измеренной нами, и кривой $\chi_c(T)$ из работ [9, 11]. Наши расчеты полевых и температурных зависимостей мультипольных моментов иона Tm^{3+} в $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ показали, что в соответствии с экспериментом изменение длины кристалла вдоль оси a нелинейное при направлении поля вдоль оси a . При этом наибольшим моментом является $\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$, температурная и полевая зависимости которого хорошо воспроизводят температурную и полевую зависимости продольной магнитострикции. В низкотемпературной области описаны обнаруженные аномалии теплового расширения, обусловленные изменением конфигурации электронной $4f$ -оболочки R-иона с понижением температуры. Проведена оценка коэффициентов, определяющих магнитострикцию и аномалии теплового расширения, из сравнения расчетов и эксперимента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-12442 офи_м2) и гранта Президента РФ (МК-1700.2013.2) (К. Н. Б.).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. Е. А. Порова, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
3. Е. А. Порова, N. I. Leonuyuk, M. N. Porova et al., Phys. Rev. B **76**, 054446 (2007).
4. J. E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 267202 (2012).
5. Н. В. Волков, И. А. Гудим, Е. В. Еремин и др., Письма в ЖЭТФ **99**, 72 (2014).
6. T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima et al., Nature Materials **13**, 611 (2014).
7. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ФНТ **36**, 640 (2010).
8. A. I. Popov, D. I. Plokhov, A. K. Zvezdin, Phys. Rev. B **87**, 024413 (2013).
9. R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun et al., Phys. Rev. B **81**, 220402 (2010).
10. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz et al., Phys. Rev. B **83**, 180417(R) (2011).
11. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz et al., J. Phys.: Conf. Ser. **400**, 032046 (2012).
12. А. И. Бегунов, А. А. Демидов, И. А. Гудим и др., Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013).
13. A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, L. V. Takunov, and D. V. Volkov, Physica B **398**, 78 (2007).
14. Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова, Л. В. Такунов, ФТТ **53**, 1613 (2008).
15. A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, D. V. Volkov, and A. N. Vasiliev, Physica B **404**, 213 (2009).
16. Д. В. Волков, А. А. Демидов, *Тр. 35-го Совещ. по физике низких температур*, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка (2009), с. 158.
17. А. И. Бегунов, Д. В. Волков, А. А. Демидов, ФТТ **56**, 498 (2014).
18. N. P. Kolmakova, R. Z. Levitin, V. N. Orlov, and N. F. Vedernikov, J. Magn. Magn. Mater. **87**, 218 (1990).
19. N. P. Kolmakova, L. V. Takunov, and O. A. Shishkina, Physica B **352**, 259 (2004).
20. L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, I. A. Gudim et al., Crystall. Rep. **50**, 97 (2005).
21. V. L. Temerov, A. E. Sokolov, A. L. Sukhachev et al., Crystall. Rep. **53**, 1157 (2008).
22. Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, and O. A. Shishkina, Physica B **245**, 164 (1998).
23. I. Kebaili, M. Dammak, and E. Cavalli, J. Luminescence **131**, 2010 (2011).
24. I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeeck et al., J. Alloys Comp. **274**, 157 (1998).
25. A. Kirste, M. von Ortenberg, A. A. Demidov et al., Physica B **336**, 335 (2003).
26. А. А. Демидов, Автореф. дисс. . . . канд. физ.-матем. наук, МГУ, Москва (2004).
27. B. Lüthi and H. R. Ott, Sol. Stat. Comm. **33**, 717 (1980).
28. N. P. Kolmakova, R. Z. Levitin, and V. N. Orlov, Phys. Stat. Sol. A **115**, K87 (1989).