

Магнитоёмкость, магнитоупругость и магнитопьезоэлектрический эффект в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$

М.П. Колодяжная¹, Г.А. Звягина¹, И.В. Билыч¹, К.Р. Жеков¹, Н.Г. Бурма¹, В.Д. Филь¹,
И.А. Гудим²

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: fil@ilt.kharkov.ua

²Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН
Академгородок, 50, г. Красноярск, 660036, Россия

Статья поступила в редакцию 17 июля 2018 г., опубликована онлайн 26 октября 2018 г.

В монокристаллах ферробората $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ измерены основные компоненты тензора модулей упругости и пьезомодуль. Изучены спин-зависимые вклады в скорость звука, диэлектрическую проницаемость и пьезоотклик в антиферромагнитном состоянии. Определены параметры магнитоэлектрической и магнитоупругой связей в легкоплоскостной магнитоупорядоченной фазе. Дана феноменологическая интерпретация наблюдаемых эффектов.

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

Ферробораты (общая формула $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ (R — редкая земля или Y) упорядочиваются в антиферромагнитную фазу с температурами Нееля (T_N) 30–40 К. Значение T_N определяется взаимодействием в железной подсистеме и слабо зависит от типа РЗМ иона. Магнитные измерения вплоть до самых низких температур не обнаруживают собственного упорядочения в редкоземельной подсистеме, поляризованной только лишь за счет $f-d$ взаимодействия. Однако тип РЗМ иона существенным образом влияет на положение магнитных моментов железа относительно кристаллографических осей. В $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$ спины железа упорядочиваются в базовой плоскости (легкоплоскостная конфигурация). В случае магнитных ионов реализуются как легкоосная (R = Dy, Tb, Pr), так и легкоплоскостная (R = Sm, Nd, Eu, Er) конфигурации [1]. В ферроборатах Ho и Gd возникающая ниже T_N легкоплоскостная фаза преобразуется при $T \sim 5\text{--}10$ К в легкоосную путем спонтанного спин-переориентационного превращения. В свою очередь легкоосная фаза может быть переведена в легкоплоскостную наложением магнитного поля, параллельного легкой оси (спин-флор).

Все ферробораты кристаллизуются в нецентросимметричную тригональную фазу класса 32 (D_3). Ниже T_N в отсутствие магнитного поля равновесное состояние представляет собой полидоменную структуру, в

результате чего некоторые физические поля, например спонтанная поляризация в базовой плоскости, взаимно компенсируются. К такому же результату приводит и свойственный данному кристаллическому классу энантиоморфизм [2]. И если в первом случае наложение монодоменизирующего магнитного поля устраняет эту компенсацию, то вклад энантиоморфизма предотвратить невозможно.

Интерес к изучению редкоземельных ферроборатов вызван, в первую очередь, значительными магнитоэлектрическими эффектами, реализующимися в легкоплоскостных фазах. Причина их появления связана с очень малой анизотропией в базовой плоскости, следствием чего оказывается значительная величина «электрической восприимчивости вращения» [3], т.е. аномально большое действие электрического поля на ориентацию вектора антиферромагнетизма в базовой плоскости. В ферроборатах Sm и Nd статические измерения в монодоменизирующем поле обнаруживают величину поляризации ~ 500 мкКл/м² [3,4]. По этой же причине в этих соединениях наблюдаются и гигантские значения магнитоёмкости ($\sim 100\%$) [3].

Следствием малой базисной анизотропии является также и значительная величина «деформационной восприимчивости вращения» — сильная зависимость ориентационного состояния спиновой системы от дефор-

магии. В результате в магнитоупорядоченной фазе наблюдаются как гигантская перенормировка ненулевых компонент тензора пьезомодулей (так называемый магнитопьезоэлектрический эффект) [5,6], так и появление новых тензорных компонент, отсутствующих в парафазе [7].

Все эффекты, связанные с восприимчивостями вращения, с увеличением магнитного поля затухают вследствие возрастания жесткости магнитной подсистемы. Тем не менее исследования магнитополевых зависимостей магнитоёмкости и магнитопьезоэлектрического эффекта позволяют, при соответствующей геометрии эксперимента, найти параметры, определяющие интенсивность магнитоэлектрического и магнитоупругого взаимодействия [5,6].

Кроме восприимчивостей вращения, возможны и другие механизмы, приводящие к «перепутыванию» электрической, магнитной и упругой подсистем магнитоупорядоченной среды. Например, коэффициенты магнитоэлектрической связи могут зависеть от деформации, что приводит к перенормировке пьезоэлектрического отклика вплоть до его появления в центросимметричном кристалле. Такой эффект наблюдался в монокристалле LiCoPO_4 [8]. Признаки перенормировки пьезоэлектрического отклика обнаружены также в ферроборате неодима [6].

Настоящая работа посвящена изучению магнитоёмкости, магнитоупругости и магнитопьезоэлектрического эффекта в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Мотивация этих исследований обусловлена, в основном, следующим обстоятельством. В работе [9], посвященной этому соединению, обнаружено, что в антиферромагнитной фазе диэлектрическая проницаемость возрастает практически в два раза. В то же время приведенные в [9] результаты измерения поляризации обнаруживают эффект, не превышающий 100 мКл/м^2 . Этот результат представляется достаточно странным, поскольку оба эффекта управляются одним и тем же параметром магнитоэлектрической связи, и гигантское значение магнитоёмкости должно было бы соответствовать гораздо большему значению поляризации. По нашему мнению, в данном случае свою роль сыграл, по-видимому, энантиоморфизм.

Кроме того, как показали измерения [10], соединения на основе Sm и Nd оказались достаточно сильными пьезоэлектриками, которые могут найти практическое применение при обычных комнатных температурах. По этой причине определенный интерес представляло также и выяснение величины пьезомодуля для гольмиевого соединения, тем более, что в этом случае имелась и теоретическая оценка [11].

Техника эксперимента

Монокристаллы $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выращены методом, описанным в [12]. Исследованные образцы вырезались из монокристаллической були и ориентировались с по-

мощью рентгеновской съемки методом Лауэ. Образцы имели форму, близкую к прямоугольному параллелепипеду, с характерными размерами ребер $\sim 2 \text{ мм}$. Грани образцов были ортогональны главным кристаллографическим направлениям. Точность ориентировки $\sim 1^\circ$.

Все измерения проведены на аппаратуре, работающей в импульсном режиме и представляющей собой мостовую либо компенсационную схемы, автоматически балансирующиеся по амплитуде и фазе [13]. Рабочие частоты $\sim 55 \text{ МГц}$. Для отделения анализируемых сигналов от наводки импульса возбуждения, а также временного разделения различных акустических мод, использовались линии задержки. При измерении абсолютных значений скорости звука использование линий задержки принципиально необходимо [13]. Задержки изготовлены из монокристалла Mo ориентации [110]. Материал задержек достаточно загрязнен для подавления электронного затухания в гелиевой области температур.

Измерительная процедура включала в себя:

1. Измерения как абсолютных скоростей звука, так и их относительных изменений. Абсолютные измерения включали в себя определение пьезомодуля. Для генерации акустических сигналов использовались литий-ниобиевые пьезопреобразователи. В качестве акустического связующего применялась кремний-органическая жидкость ГКЖ-94.

2. Высокочастотные измерения относительных изменений диэлектрической проницаемости в магнитоупорядоченной фазе в зависимости от температуры, величины и направления магнитного поля. При этом исследуемый образец помещался между электродами, образующими емкость дифференцирующей цепочки.

3. Измерения относительных изменений пьезомодуля в антиферромагнитном состоянии. В этом случае регистрировался электрический отклик, возникающий в образце при его возбуждении упругой деформацией. Более подробное описание измерительной процедуры по п.п. 2, 3 приведено в работе [5].

Модули упругости и пьезомодуль

Измерения абсолютных значений скоростей звука S выполнены при азотной температуре. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Скорость звука (10^5 см/с) в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

$\mathbf{q} \parallel$	[001]		[100]	[010]		
мода	<i>L</i>	<i>T</i>	<i>L</i>	<i>QL</i>	<i>QT</i>	<i>T</i>
<i>S</i>	6,69	3,65	8,2	8,14	3,4	4,3

Здесь *L*, *T*, *QL*, *QT* обозначают чисто продольную, чисто поперечную, квазипродольную и квазипоперечную моды соответственно. Векторы смещений при $\mathbf{q} \parallel [010]$ в *QL*- и *QT*-модах лежат в плоскости (100), вектор смещений в *T*-моде ортогонален этой плоскости. Точность измерений $\sim 0,3\%$. Основной вклад в эту погрешность

дает систематическая ошибка. Напомним, что фазочастотная характеристика (ФЧХ) исследуемого образца при процедуре [13] получается вычитанием из ФЧХ сэндвича, составленного из образца и двух линий задержки ФЧХ только лишь линий задержки. Однако при формировании разностной ФЧХ участвует «лишний» слой акустического связующего, не компенсируемый процедурой вычитания. Толщина слоя ~1,5–2 мкм, но поскольку скорость звука в отвердевшей замазке примерно в три раза ниже, это и приводит к указанной систематической погрешности.

Алгоритм нахождения упругих модулей и пьезомодуля применительно к конкретной симметрии изучаемых кристаллов описан в [10]. При вычислениях использовано рентгеновское значение плотности $\rho = 4,52 \text{ г/см}^3$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon = 20$ [8]. Результаты в сравнении с теоретическим расчетом [11] приведены в табл. 2.

Таблица 2. Модули упругости (ГПа) и пьезомодуль (Кл/м²) HoFe₃(VO₃)₄

Модуль	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{14}	e_{11}
Наши данные	291,5	202,3	60,2	149,1	43,7	1,48
Расчет [11]	370	159	68	125	30	0,99

Значение пьезомодуля $e_{11} \equiv e_{xxx}$ определялось из соотношения [10,14]

$$\frac{4\pi e_{11}^2}{\epsilon\rho} = S_{L[100]}^2 - S_{QL[010]}^2 + S_{T[001]}^2 - S_{QT[010]}^2. \quad (1)$$

Очевидно, накопления систематических погрешностей при вычислении (1) не происходит, и точность определения e_{11} мы оцениваем примерно в 10%.

Полученные значения практически не отличаются от соответствующих величин для ферроборатов Sm и Nd [10].

Магнитоемкость

Характер эволюции диэлектрической проницаемости ϵ_{xx} в различных магнитных полях, ориентированных в базовой плоскости, проиллюстрирован на рис. 1. Качественно эти зависимости близки к результатам, представленным в работе [9]. Ниже температуры Нелля спин-зависимый вклад в ϵ нарастает с увеличивающейся производной, и в точке спиновой переориентации ($T \sim 4,8 \text{ К}$) эффект скачкообразно исчезает. Однако по масштабу изменений эти результаты примерно в 4 раза меньше приведенных в [9] — если в [9] при $H = 0$ зафиксирован 100% рост, то в наших экспе-

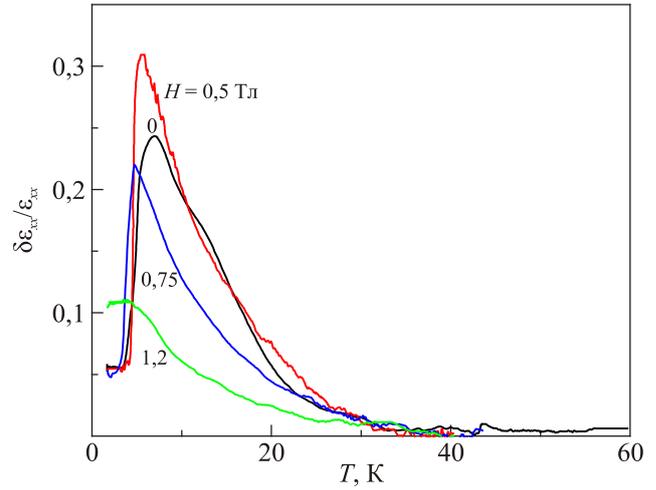


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости относительных изменений диэлектрической проницаемости при различных значениях магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [110]$.

риментах увеличение ϵ в аналогичных условиях не превышало 25%. Все приводимые ниже результаты и их анализ относятся к легкоплоскостной фазе.

Как и в изученных ранее ферроборатах Sm [5] и Nd [6], вид этих зависимостей в значительной степени определяется ориентацией \mathbf{H} в плоскости $xу$. При $\mathbf{H} \parallel x$ или $\mathbf{H} \parallel y$ эффект практически обнуляется по достижении полем монодоменизирующего значения ($H \sim 0,5 \text{ Тл}$).

В то же время при $\mathbf{H} \parallel [110]$ спад эффекта простирается до значительно больших полей.

Неполный термодинамический потенциал, позволяющий проанализировать поведение ϵ_{xx} , можно представить в следующем виде [5,6]*.

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & -\frac{\epsilon_p E_x^2}{8\pi} + \frac{a_{Fe}}{2} E_x (l_x^2 - l_y^2) + \\ & + \frac{a_{Ho}}{4} \sum_i E_x (\mu_x^{i2} - \mu_y^{i2}) + F_{in} - \frac{1}{2} \mathbf{M}\mathbf{H}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь ϵ_p — диэлектрическая проницаемость парафазы. Два следующих члена — магнитоэлектрические вклады от антиферромагнитно-упорядоченной железной подрешетки и суммарного вклада двух редкоземельных парамагнитных подрешеток, находящихся в подмагничивающем поле H_{ex} железа. F_{in} — вклад в потенциал плоскостной анизотропии и внутренних напряжений магнитоупругого происхождения. Последнее слагаемое — зеemannовская энергия (\mathbf{M} — суммарный магнитный момент, наведенный внешним полем).

Разложение в (2) проведено по направляющим косинусам вектора антиферромагнетизма (l) и магнитных

* Здесь и далее выписывается только часть термодинамического потенциала, имеющая отношение к рассматриваемой ситуации. Например, в случае магнитоэлектрического взаимодействия инвариантное относительно операций симметрии слагаемое имеет вид: $F_{ME} \sim E_x (l_x^2 - l_y^2) - 2E_y l_x l_y$. Но поскольку нас интересует только часть потенциала, пропорциональная E_x , то слагаемое с E_y опущено.

моментов гольмиевых подрешеток (μ^i). Напоминаем, что поскольку в магнитной группе симметрии ферроборатов имеется антитрансляция, линейный магнитоэлектрический эффект в них запрещен.

Благодаря максимально большому суммарному моменту иона Ho магнитная восприимчивость HoFe₃(BO₃)₄ определяется в основном редкой землей. Магнитные измерения [9,15] показали, что до полей ~ 2 Тл магнитный момент HoFe₃(BO₃)₄ изменяется практически линейно по магнитному полю. С учетом anomalously малой величины подмагничивающего поля ($H_{ex} \sim 2,5$ Тл [16]) магнитный момент гольмиевых подрешеток может быть представлен в виде $\mathbf{m}^i = \chi_{Ho} \mathbf{H}_{eff}^i = \chi_{Ho} ((-1)^i \mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H})$. Здесь χ_{Ho} — магнитная восприимчивость РЗМ подрешетки, индекс $i = 1, 2$ дифференцирует ионы Ho, находящиеся в обменном поле разных железных подрешеток, поле \mathbf{H}_{ex} совпадает по направлению с вектором антиферромагнетизма. В угловых переменных φ и φ_H , представляющих отклонение от оси x векторов \mathbf{H}_{ex} и \mathbf{H} соответственно, уравнение (2) принимает вид

$$\tilde{F} = -\frac{\varepsilon_p E_x^2}{8\pi} + \frac{a_{Fe}}{2} E_x \cos 2\varphi + \frac{a_{Ho}}{2} E_x (\cos 2\varphi + h^2 \cos 2\varphi_H) + F_{in}(\varphi) - \frac{\chi}{2} H^2 \sin^2(\varphi - \varphi_H). \quad (3)$$

Здесь $h = H/H_{ex}$ и ε_p — диэлектрическая проницаемость парафазы. Используя соотношение $D_x = -4\pi \partial \tilde{F} / \partial E_x$ [14], находим поляризацию

$$P_x = -0,5(a_{Fe} + a_{Ho}) \cos 2\varphi - 0,5a_{Ho} h^2 \cos 2\varphi_H. \quad (4)$$

Эффективная диэлектрическая проницаемость определяется из соотношения $\varepsilon^{eff} = \partial D_x / \partial E_x$. Эти вычисления проводятся с учетом того, что равновесное значение φ является неявной функцией внешних переменных полей. Как отмечено во Введении, это и есть следствие существования электрической восприимчивости вращения. В результате имеем:

$$\frac{\varepsilon^{eff} - \varepsilon_p}{4\pi} = \frac{(\partial^2 \tilde{F} / \partial \varphi \partial E_x)^2}{\partial^2 \tilde{F} / \partial \varphi^2} = \frac{a^2 \sin^2 2\varphi}{r^2 - \chi H^2 \cos 2(\varphi - \varphi_H)}. \quad (5)$$

В (5) введены обозначения: $a = a_{Fe} + a_{Ho}$ и $r^2 = \partial^2 F_{in} / \partial \varphi^2$.

Какие-либо разумные измерения параметров магнитоэлектрического взаимодействия возможны только в монокристаллическом образце, т.е. в спин-флоп фазе. В этом случае $\varphi \approx \varphi_H + \pi/2$, и (5) переписывается в виде

$$\frac{\delta \varepsilon}{4\pi} \equiv \frac{\varepsilon^{eff} - \varepsilon_p}{4\pi} = \frac{a^2 \sin^2 2\varphi_H}{r^2(\varphi_H) + \chi H^2}. \quad (6)$$

Очевидно, что в случаях $\varphi_H = 0, \pi/2$ регистрируемые изменения ε_{xx}^{eff} отражают в основном процесс монокристаллизации и не позволяют оценить параметр магнито-

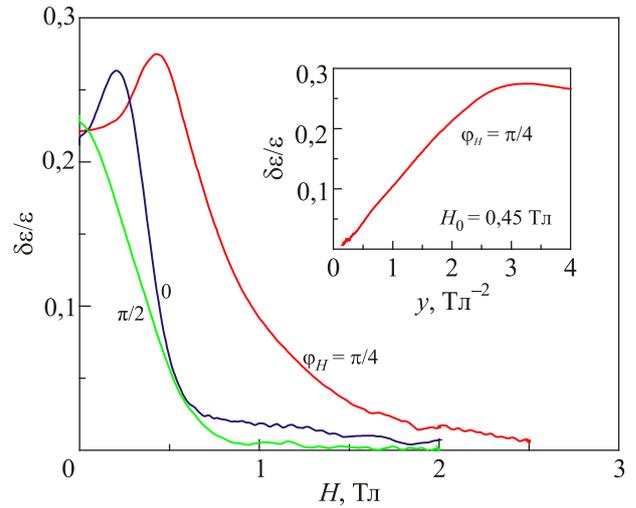


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Магнитопольные зависимости относительных изменений диэлектрической проницаемости при различной ориентации поля в базовой плоскости ($T = 6,5$ К). Вставка: диэлектрическая проницаемость в функции линеаризующей координаты $y(H) = 1/(H_0^2 + H^2)$ (подробности в тексте).

электрической связи. Как подчеркивалось в [5], оптимальный выбор в таком случае — $\varphi_H = \pi/4$. Эти соображения наглядно иллюстрирует рис. 2, и именно ими мы руководствовались при представлении результатов на рис. 1.

Магнитопольные зависимости ε при различных температурах и $\varphi_H = \pi/4$ приведены на рис. 3. В пределе большого поля изменение ε представляет линейную функцию от H^2 , по наклону которой, зная восприимчивость χ , можно определить параметр магнитоэлектрической связи a . Но поскольку в этой области полей

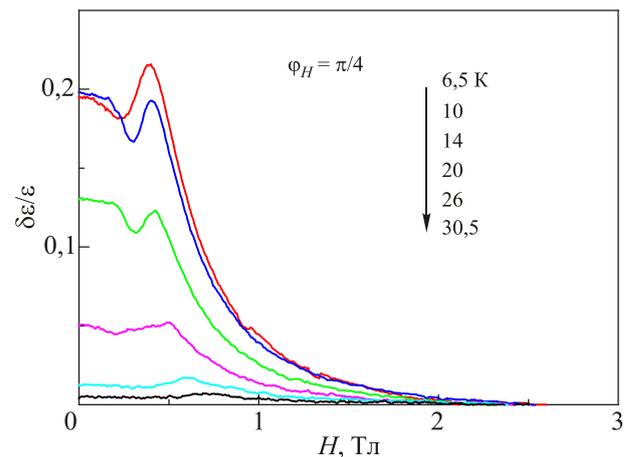


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Магнитопольные зависимости относительных изменений диэлектрической проницаемости при различных температурах. Максимум на каждой кривой соответствует полю спиновой переориентации. (При $T = 6,5$ К зависимость на рис. 3 и аналогичная на рис. 2 несколько отличаются, потому что измерены на разных образцах).

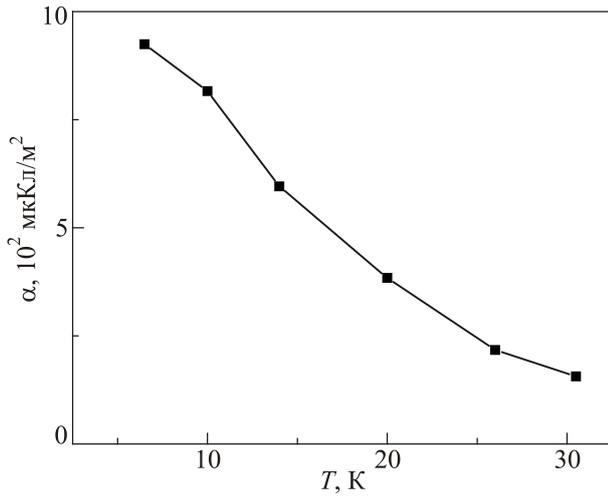


Рис. 4. Температурная зависимость параметра магнитоэлектрической связи.

спин-зависимый отклик уже достаточно мал, удобнее ввести новую функцию поля $y(H) = 1/(H_0^2 + H^2)$ ($\chi H_0^2 = r^2(\varphi_H)$) и подобрать параметр H_0 , позволяющий представить изменение ε в виде линейной зависимости от $y(H)$ во всем интервале существования моноклинизированной фазы [6]. Пример такого построения приведен на вставке к рис. 2.

Используя литературные данные о величинах χ и $\varepsilon_p = 20$ [9], легко определяется эволюция параметра магнитоэлектрической связи a с температурой (рис. 4). Из этих данных, в соответствии с (4), ожидаемая максимальная величина поляризации ($\sim 0,5a$) в моноклинизирующем поле ($T = 6$ К, $H = 0,5$ Тл) $P_{\max} \sim 400\text{--}500$ мкКл/м². Как показали измерения в ферроборатах Sm [5] и Nd [6], аналогичная по способу получения оценка P_{\max} занижена примерно в два раза по сравнению со статическими данными, по-видимому, вследствие частотной дисперсии. Однако в случае Nd статические измерения поляризации дали на порядок меньшую величину [9]. Можно предположить, что из-за энантиоморфизма образец, исследованный в [9], имел примерно равное соотношение левой и правой модификаций, что и привело к почти полной компенсации эффекта. В то же время, как отмечено выше, измеренное в [9] увеличение диэлектрической проницаемости при $H = 0$ значительно превышало наш результат. Поскольку изменение $\varepsilon^{\text{eff}} \sim a^2$, то энантиоморфизм уже роли не играет. Остается предположить, что исследовавшиеся в [9] и в настоящей работе образцы существенно отличались как по доменному составу, так и по величине параметра r^2 . Заметим, что экстраполяция линейного хода $\delta\varepsilon/\varepsilon_p$ в область малых полей (вставка на рис. 2), что соответствовало бы измерениям в исходно моноклинизованном образце, также приводит к практически двукратному росту ε .

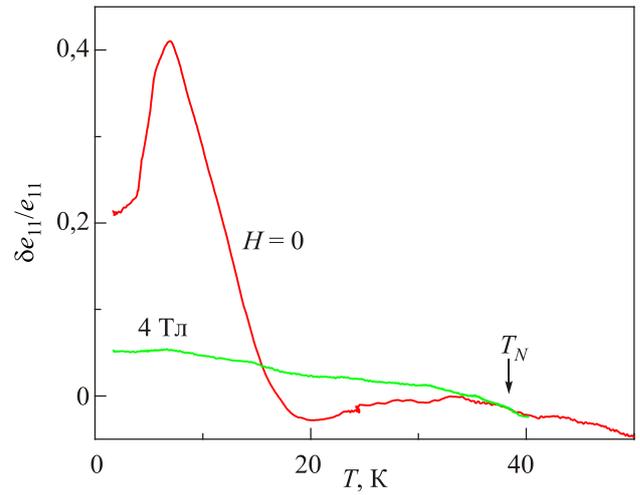


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость относительных изменений пьезомодуля ($H = 0$). Зависимость при $H = 4$ Тл ($\varphi_H = 0$) приведена в качестве реперной линии, отклонения от которой указывают направление изменения пьезомодуля в магнитоупорядоченной фазе.

Магнитопьезоэлектрический эффект

Эволюция пьезомодуля $e_{11}^{\text{eff}} \equiv e_{xxx}^{\text{eff}}$ в антиферромагнитной фазе при $H = 0$ представлена на рис. 5. Сравнение ее с фоновой зависимостью, полученной измерением в сильном поле, указывает на немонотонный характер изменения e_{11}^{eff} с температурой — первоначальное падение пьезомодуля сменяется его быстрым ростом. Ранее подобный эффект наблюдался в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [6]. Магнитополевые зависимости e_{11}^{eff} при различных температурах продемонстрированы на рис. 6. С увеличением поля эффективный пьезомодуль стремится к своему значению в парафазе. Поэтому в области низких температур e_{11}^{eff} с ростом H падает и, напротив, при

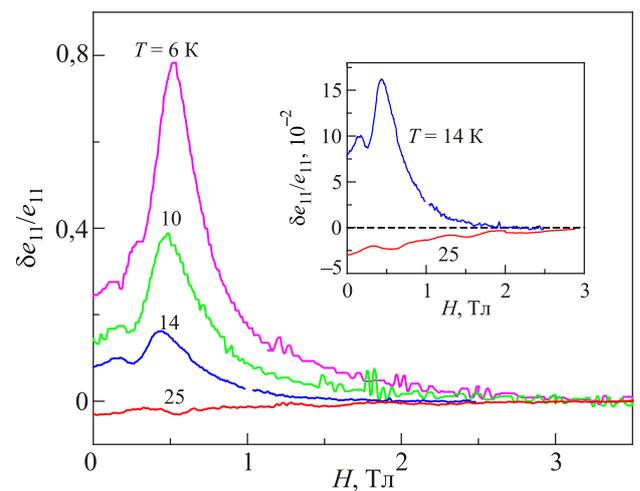


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Магнитополевые зависимости относительных изменений пьезомодуля при различных температурах. Вставка — растянутый масштаб для более высоких температур.

$T > 20$ К — растет. Вставка на рис. 6 в увеличенном масштабе демонстрирует этот рост.

Для феноменологического описания магнитопьезоэлектрического эффекта (МПЭ) термодинамический потенциал (3) необходимо дополнить слагаемыми, описывающими как сам пьезоэффект ($e_{11}E_x u_{xx}$, e_{11} — пьезомодуль парафазы), так и магнитоупругое взаимодействие. Последнее представлено слагаемыми, аналогичными магнитоэлектрическим, с заменой E_x на деформацию u_{xx} и коэффициентов магнитоэлектрической связи a на парциальные магнитоупругие коэффициенты b [5,6]. Вычисление пьезомодуля проводится по схеме $e_{11}^{\text{eff}} = \partial \sigma_{xx} / \partial E_x = \partial^2 \bar{F} / \partial E_x \partial u_{xx}$ (σ_{xx} — актуальная в данном случае компонента тензора напряжений). В результате получается [5]:

$$\delta e_{11} \equiv e_{11}^{\text{eff}} - e_{11} = - \frac{ab \sin^2 2\varphi}{r^2 - \chi H^2 \cos 2(\varphi - \varphi_H)}. \quad (7)$$

В (8) $b \equiv b_{\text{Fe}} + b_{\text{Ho}}$ — параметр магнитоупругого взаимодействия.

Используя описанную выше процедуру линеаризации при $\varphi_H = \pi/4$, комбинируя (6) и (7), привлекая значения параметра a (рис. 4) и величину e_{11} (табл. 2), получаем оценку параметра b (рис. 7). Отмеченное выше немонотонное изменение e_{11}^{eff} связано с тем, что коэффициент b изменяет знак, проходя через нулевое значение при $T \sim 15\text{--}20$ К.

Нейтронные эксперименты [17] показали, что в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, так же, как и в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, ниже 20 К возникает геликоидальная фаза. Из общих соображений очевидно, что для ее реализации анизотропия в базисной плоскости должна быть минимальной. По-видимому, основной вклад в нее вносят неоднородности магнитоупругого происхождения, масштаб которых определяется тем же параметром b [3], и поэтому обнуление последнего и обеспечивает, по нашему мнению, необходимые условия появления геликоида.

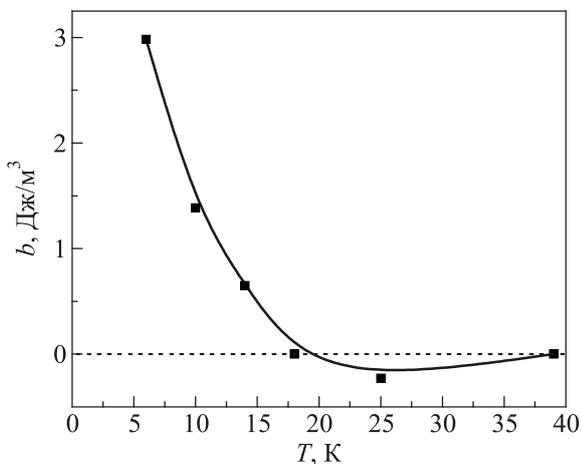


Рис. 7. Температурная зависимость параметра магнитоупругой связи.

Спин-зависимые эффекты в скорости звука

Характер температурных изменений скорости продольного звука, распространяющегося вдоль оси x , проиллюстрирован на рис. 8. Вначале ниже T_N скорость практически не меняется, быстрый спад начинается ниже 20 К. Затем, при $T_{\text{sr}} \approx 4,7$ К наблюдается резкое падение скорости, отвечающее спонтанному спинреориентационному переходу от легкоплоскостной к легкоосной магнитной конфигурации.

Обращаем внимание, что эффекты, обусловленные восприимчивостями вращения, практически исчезают при переходе в легкоосную фазу — и диэлектрическая проницаемость (рис. 1), и пьезомодуль (рис. 5) ненамного превышают свои значения в парафазе. В то же время спин-зависимый вклад в скорость звука в этой фазе даже возрастает (рис. 8, скачок с уменьшением скорости при $T_{\text{sr}}, H = 0$) и остается значительным, пока система находится в этом состоянии ($T \leq 5$ К, $H \leq 1$ Тл). В больших полях реализуется стимулированная полем спиновая переориентация в легкоплоскостное состояние, и скорость звука приближается к своему значению в парафазе.

Пример магнитопольевых зависимостей скорости при различных ориентациях поля в базисной плоскости представлен на рис. 9.

При $\varphi_H = \pi/4$ результат линеаризуется той же функцией $y(H)$, при направлении поля вдоль координатных осей изменения более сложные. Характерное свойство представленных зависимостей — скорость в пределе сильного поля зависит от его ориентации (рис. 9). Подобный эффект ранее наблюдался в ферроборате неодима [6] и связан он с прямой перенормировкой пьезоэлектрического взаимодействия в спинупорядоченной фазе. Симметрично применительно к

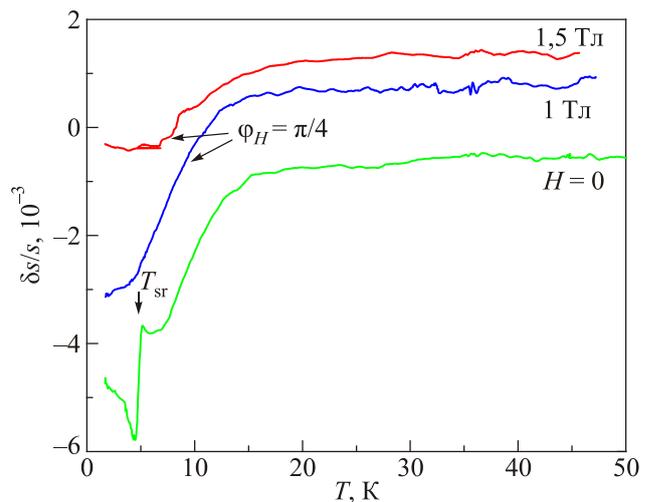


Рис. 8. Температурные изменения скорости u_{xx} моды при различных магнитных полях. В парафазе скорость звука не зависит от H , но для удобства рассмотрения кривые смещены относительно друг друга.

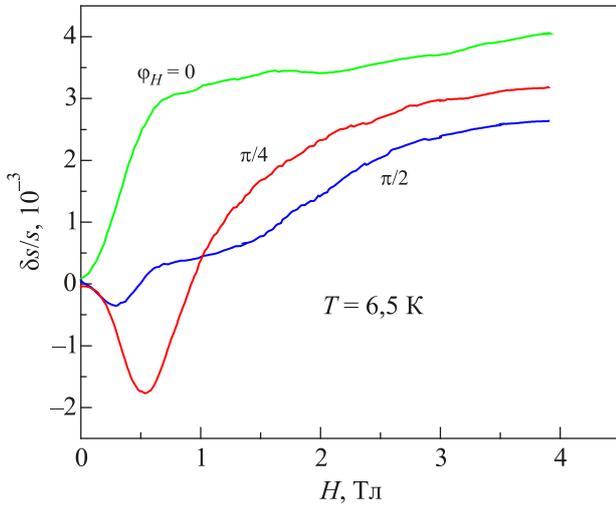


Рис. 9. Магнитополевые зависимости относительных изменений скорости u_{xx} моды при различной ориентации \mathbf{H} в базовой плоскости.

конкретной деформации соответствующий вклад в \tilde{F} описывается слагаемым $\tilde{e}_{11} E_x u_{xx} \cos 2\varphi$. Его можно рассматривать как результат разложения параметра магнитоэлектрической связи a в ряд по деформации.

Расчет спин-зависимых эффектов в модулях упругости проводится на основе приведенного выше термодинамического потенциала, дополненного слагаемым, отвечающим за упругую энергию. Для моды со смещением u_i , распространяющейся в направлении x_k , необходимо вычислить возвращающую силу:

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial u_{ik} \partial x_k} = \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial u_{ik} \partial E_k} \frac{\partial E_k}{\partial x_k} + \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial u_{ik}^2} \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k}. \quad (8)$$

Входящую в (8) производную $\partial E_k / \partial x_k$ определим из уравнения электронеutrальности $\text{div } \mathbf{D} = 0$:

$$\frac{\partial E_k}{\partial x_k} = - \frac{\partial^2 \tilde{F} / \partial E_k \partial u_{ik}}{\partial^2 \tilde{F} / \partial E_k^2} \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k}.$$

Подставив это выражение в (9), получаем:

$$f_i = \left\{ \frac{4\pi(e_{kik}^{\text{eff}})^2}{\varepsilon^{\text{eff}}} + \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial u_{ik}^2} \right\} \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k}. \quad (9)$$

В (9) выражение в фигурных скобках и представляет эффективный C_{ik} модуль упругости. В парафазе при деформации u_{xx} оно приводит к хорошо известной перенормировке скорости звука за счет пьезоэффекта [14]: $\rho s^2 = C_{11} + 4\pi e_{11}^2 / \varepsilon$. В магнитоупорядоченном состоянии она дополняется вкладом от магнитоупругого взаимодействия. В пределе сильного поля все перенормировки, связанные с вращательной восприимчивостью, обнуляются и остается только вклад от \tilde{e}_{11} .

При $\tilde{e}_{11} / e_{11} \ll 1$ скорости звука для $\varphi_H = 0, \pi/2$ отличаются на величину

$$\frac{\delta s}{s} = \frac{8\pi}{\varepsilon_p} \frac{e_{11} \tilde{e}_{11}}{\rho s^2}. \quad (10)$$

Из представленных на рис. 9 данных следует — при 6,5 К $\tilde{e}_{11} / e_{11} \approx 1,7\%$, что в два раза превышает аналогичную оценку для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [5].

Нейтронный эксперимент [15] обнаружил, что в легкоплоскостной фазе при $H = 0$ вектор антиферромагнетизма выходит на небольшой угол из базисной плоскости. Вообще говоря, такой эффект характерен для тригональных и гексагональных антиферромагнетиков, и связан с очень слабой базисной анизотропией этих объектов (см. [18] и ссылки там).

В отсутствие внешних возмущений ситуация описывается добавлением к термодинамическому потенциалу инвариантов, связанных с z -компонентой вектора антиферромагнетизма \mathbf{L} :

$$\tilde{F}(l_z) = \dots \frac{\beta}{2} l_z^2 - \gamma l_z \sin 3\varphi. \quad (11)$$

В (11) l_z — направляющий косинус вектора \mathbf{L} по отношению к оси z . Первое слагаемое ($\beta > 0$) удерживает магнитную систему от перехода в легкоосную фазу, второе представляет добавку к энергии при выходе спинов из базовой плоскости. Поскольку в обсуждаемых соединениях ниже T_N появляется спонтанная поляризация \mathbf{P} , к энергии следовало бы добавить слагаемые типа $P_z l_z \cos 3\varphi$, однако такое усложнение принципиальных изменений не вносит. Минимизация (11) определяет $l_z = \frac{\gamma}{\beta} \sin 3\varphi \ll 1$. В однородном состоянии при $H = 0$ состояние с $l_z \neq 0$ реализуется при выполнении некоторых ограничений на параметры легкоплоскостной анизотропии [18], однако в геликоидальной фазе эффект существует всегда. Он сводится к модуляции \mathbf{L} со знакопеременным выходом из базовой плоскости.

В монодоменирующем магнитном поле угол φ задан ($\varphi = \varphi_H + \pi/2$), и $l_z \neq 0$ практически всегда, поэтому вопрос сводится лишь к величине эффекта. Убедиться в возможности его обнаружить позволяют измерения магнитополевых изменений скорости звука.

Представим вначале, что $l_z = 0$, и рассмотрим изменение скорости C_{44} моды, распространяющейся вдоль оси z . Для этого к термодинамическому потенциалу необходимо дописать актуальные для обсуждаемой геометрии фрагменты инвариантных слагаемых, отвечающих за магнитоэлектрическое и магнитоупругое взаимодействия с этой модой: $\tilde{F}_1 = \dots a_1 E_z \sin 6\varphi + b_1 u_{xz} \sin 2\varphi \dots$. При вычислениях в (9) обязательно появятся множители $\partial^2 \tilde{F}_1 / \partial E \partial \varphi$ и $\partial^2 \tilde{F}_1 / \partial u \partial \varphi$. Выбрав $\varphi_H = \pi/4$, видим, что вклад в скорость звука в этой

геометрии обнуляется, т.е. характерных зависимостей, пропорциональных H^{-2} ожидать не следует.

Пусть теперь $l_z \neq 0$. Допишем в \tilde{F} в дополнение к \tilde{F}_1 соответствующие слагаемые: $\tilde{F}_2 = \dots a_2 E_z l_z \cos 3\varphi + b_2 u_{xz} l_z \cos \varphi \dots$. При подстановке равновесного значения $l_z \sim \sin 3\varphi$, в \tilde{F}_2 появляется слагаемое $b_2 \frac{\gamma}{\beta} u_{xz} \sin 4\varphi$. В той же геометрии ($\varphi_H = \pi/4$) за счет этого слагаемого вычисления (9) приводят к ненулевому результату. Возвращаясь к скорости C_{44} моды, приходим к соотношению

$$\frac{\delta s}{s} = - \frac{2 \left(b_2 \frac{\gamma}{\beta} \right)^2}{\chi (H_0^2 + H^2) \rho s^2}. \quad (12)$$

Из (12) следует, что скорость звука с увеличением поля должна возрастать. Масштаб изменений определяется комбинацией констант $b_2 \frac{\gamma}{\beta}$. На рис. 10 представлены результаты измерений для соответствующей геометрии в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Характерный рост скорости в полях, превышающих магнитное поле спин-флопа H_{SF} , наблюдается как при низкой температуре, так и при высокой. Однако в области промежуточных температур (10–18 К) эффект практически отсутствует. Мы полагаем, что параметр $b_2(T)$ так же, как и $b(T)$, в этой области температур проходит через нулевое значение. Возможно также и немонотонное изменение параметра γ . Как и ранее, в области существования эффекта полевые зависимости линейризуются функцией $y(H)$. Пример такого построения приведен на вставке к рис. 10. Из наклона прямой определяется параметр $b_2 \gamma / \beta \approx 4,6 \cdot 10^6$ Дж/м³ при 6 К. Если предположить, что коэффициенты b_2 и b одного порядка ($3 \cdot 10^7$ Дж/м³, см. рис. 7), то получаем

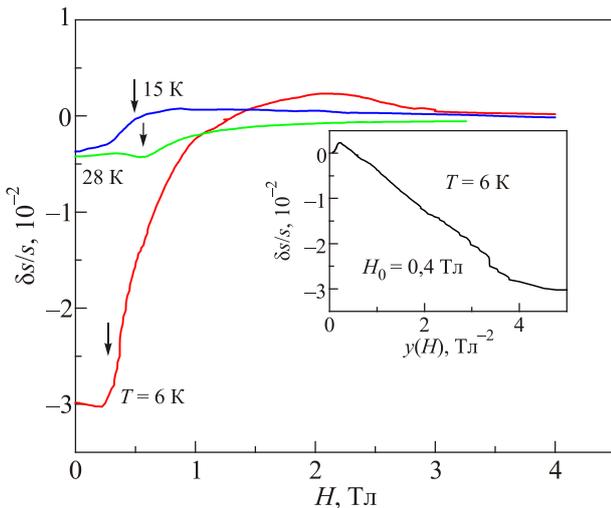


Рис. 10. (Онлайн в цвете) Магнитополевые зависимости относительных изменений скорости C_{44} моды в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при различных температурах ($\varphi_H = \pi/4$). Поле спин-флопа для каждой зависимости указано стрелкой. Вставка — скорость в зависимости от линейризующей функции $y(H) = 1 / (H_0^2 + H^2)$.

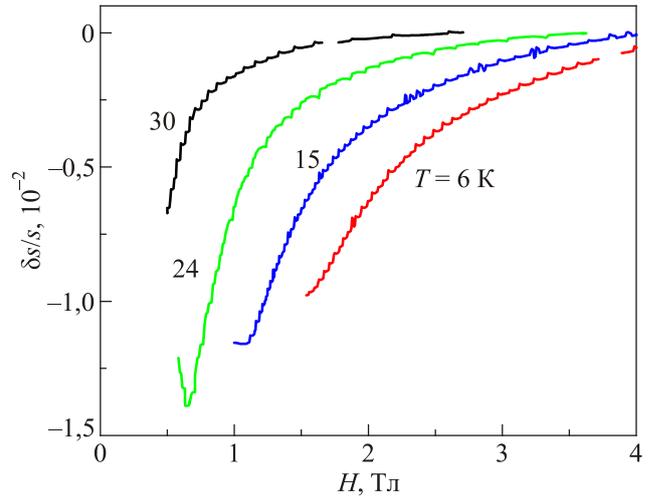


Рис. 11. Магнитополевые зависимости относительных изменений скорости C_{44} моды в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при различных температурах ($\varphi_H = \pi/4$).

при этой температуре оценку: $\gamma/\beta \sim 0,1-0,2$, т.е. вектор антиферромагнетизма отклонен от базовой плоскости на угол $\sim 5^\circ$.

Из сказанного выше следует, что аналогичные зависимости должны наблюдаться и в других ферроборатах, упорядочивающихся в легкоплоскостной конфигурации. Для проверки этого утверждения были проведены измерения в той же геометрии скорости C_{44} моды в ферроборате самария (рис. 11).

Из приведенных зависимостей можно заключить, что в отличие от $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ параметр $b_2(T)$ меняется монотонно так же, как и параметр $b(T)$ [5]. При 6 К комбинация $b_2 \gamma / \beta \approx 2 \cdot 10^6$ Дж/м³. С тем же предположением о порядке величины $b_2 \sim b$ ($\sim 1,8 \cdot 10^7$ Дж/м³ [5]) находим $\gamma/\beta \sim 0,1$.

Скажем несколько слов о скорости u_{xx} -моды в легкоосной фазе (рис. 8). Симметрично в разложении термодинамического потенциала в данном случае возможно появление слагаемого $-v E_{xx} u_{xx} l_z^2$, фактически также представляющего собой перенормировку пьезоэлектрического взаимодействия под влиянием магнитного упорядочения. Вычисляя (9) в соответствии с результатом рис. 8, при $l_z = 1$, получаем оценку $v / e_{11} \sim 0,1$.

Заключение

В монокристаллах $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ измерены основные компоненты тензора модулей упругости. Найденное значение пьезомодуля в парафазе $e_{xxx} = 1,44$ Кл/м² позволяет отнести данное соединение, так же, как и ферробораты самария и неодима, к классу сильных пьезоэлектриков. В антиферромагнитной фазе измерены константы магнитоэлектрического и магнитоупругого взаимодействий, превышающие аналогичные величины для ферроборатов самария и неодима. Можно ожидать, что величина электрической поляризации в изу-

ченном соединении при преобладании право- или левозакрученного изомера должна достигать значений ~ 1000 мкКл/м². Константа магнитоупругого взаимодействия при $T \sim 15\text{--}20$ К меняет знак, приводя по видимому, к появлению геликоидального типа магнитного упорядочения. Изучены спин-зависимые эффекты в поведении скорости звука. Проведены эксперименты, подтверждающие выход вектора антиферромагнетизма из базовой плоскости на угол $\sim 5^\circ$ в кристаллах, находящихся в спин-флоп состоянии.

1. 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) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
2. И.А. Гудим, В.Л. Темеров, Е.В. Еремин, Н.В. Волков, М.С. Молокеев, *Рацемия и макроскопические магнито-электрические эффекты в тригональных редкоземельных оксиборатах. Тезисы докладов V Байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии»*, Иркутск (2012), с. 82.
3. 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) [*JETP Lett.* **93**, 275 (2011)].
4. 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) [*JETP Lett.* **83**, 509 (2006)].
5. T.N. Gaydamak, I.A. Gudim, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, N.G. Burma, K.R. Zhekov, and V.D. Fil, *Phys. Rev. B* **92**, 214428 (2015).
6. И.В. Билыч, К.Р. Жеков, Т.Н. Гайдамак, И.А. Гудим, Г.А. Звягина, В.Д. Филь, *ФНТ* **42**, 1419 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 1112 (2016)].
7. М.П. Колодяжная, Г.А. Звягина, И.А. Гудим, И.В. Билыч, Н.Г. Бурма, К.Р. Жеков, В.Д. Филь, *ФНТ* **43**, 1151 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 924 (2017)].
8. V.D. Fil, M.P. Kolodyazhnaya, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, and K. R. Zhekov, *Phys. Rev. B* **96**, 180407(R) (2017).
9. 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).
10. Т.Н. Гайдамак, И.А. Гудим, Г.А. Звягина, И.В. Билыч, Н.Г. Бурма, К.Р. Жеков, В.Д. Филь, *ФНТ* **41**, 792 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 614 (2015)].
11. В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, *ЖЭТФ* **144**, 1174 (2013).
12. L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, and N.A. Stolbovaya, *Crystallogr. Rep.* **50**, S97 (2005).

13. Е.А. Масалитин, В.Д. Филь, К.Р. Жеков, А.Н. Жолобенко, Т.В. Игнатова, S.I. Lee, *ФНТ* **29**, 93 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 72 (2003)].
14. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
15. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, and R. Szymczak, *J. Phys. Cond. Matter* **20**, 365209 (2008).
16. А.А. Демидов, Д.В. Волков, *ФТТ* **53**, 926 (2011)
17. D.K. Shukla, S. Francoual, A. Skaugen, M.V. Zimmermann, H.C. Walker, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, and J. Stremper, *Phys. Rev. B* **86**, 224421 (2012).
18. Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев, *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Москва, Физматгиз (2004).

Магнітоємність, магнітопружність і магнітоп'єзоелектричний ефект в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

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

В монокристаллах $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ виміряно основні компоненти тензора модулів пружності та п'єзомодуль. Вивчено спин-залежні вклади в швидкість звуку, діелектричну проникність і п'єзовідгук в антиферромагнітному стані. Визначено параметри магнітоелектричного та магнітопружного зв'язків у легкоплосинній фазі. Дано феноменологічну інтерпретацію ефектів, які спостерігаються.

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

Magnetocapacitance, magnetoelasticity and magnetopiezoelectric effect in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

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

In $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals the main components of the tensor of the elastic moduli and the piezomodulus have measured. Spin-dependent contributions to the sound velocity, permittivity and piezoelectric response in the antiferromagnetic state are studied. The parameters of magnetoelectric and magnetoelastic interactions in the easy-plane phase have determined. A phenomenological interpretation of the observed effects is given.

Keywords: magnetoelectric, piezoelectric and magnetoelastic effects, multiferroics.